

ACTIVE MATERIAL FOR BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREOF

Publication number: KR20020095421

Publication date: 2002-12-26

Inventor: CHO JAE PIL (KR); HWANG SANG MUN (KR); JUNG WON IL (KR); KIM GEUN BAE (KR); PARK YONG CHEOL (KR)

Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD (KR)

Classification:

- International: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/36; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/62; (IPC1-7): H01M4/58

- European: H01M4/62

Application number: KR20020009619 20020222

Priority number(s): US20010297783P 20010614; US20010304793P 20010713; US20010995868 20011129

Also published as:

EP1267431 (A1)
US7135251 (B2)
US2006281005 (A1)
US2003082448 (A1)
JP2003007299 (A)

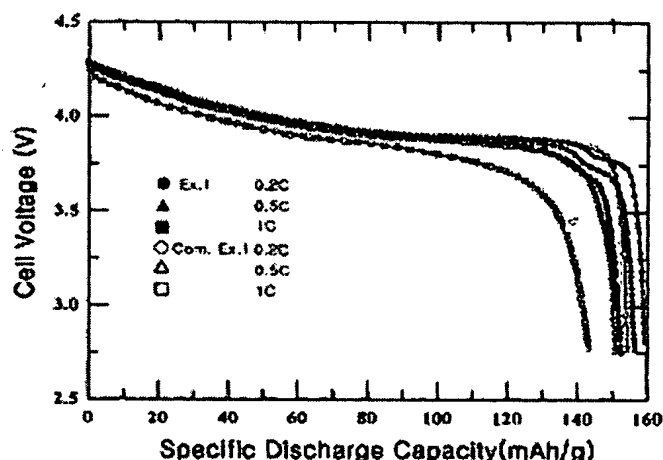
Report a data error here

Abstract of KR20020095421

PURPOSE: An active material for a battery, its preparation method and a method for preparing a battery using the active material are provided to improve the heat stability, the electrochemical properties containing the capacity characteristic and the lifetime, and the productivity.

CONSTITUTION: The active material comprises the surface treatment layer containing the compound represented by $MXOk$, wherein M is at least one element selected from the group consisting of an alkali metal, an alkali earth metal, the element of group 13 and 14, a transition metal and a rare earth element; X is an element capable of forming the double bond with oxygen; and k is 2-4. Preferably M is at least one selected from the group consisting of Na, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Si, Ti, B, Al, Sn, Mn, Cr, Fe, V and Zr; and X is at least one selected from the group consisting of P, S and W. Also the active material comprises a lithium intercalation compound selected from the group consisting of a lithium oxide and a lithium-containing chalcogenide compound; and a surface treatment layer which is formed on the surface of the lithium intercalation compound and comprises a solid compound containing M and X and the compound represented by $MXOk$.

FIG.1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

특2002-0095421

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
H01M 4/58(11) 공개번호 특2002-0095421
(43) 공개일자 2002년12월26일

(21) 출원번호	10-2002-0009619
(22) 출원일자	2002년02월22일
(30) 우선권주장	60/297,783 2001년06월14일 미국(US) 60/304,793 2001년07월13일 미국(US) 09/995,868 2001년11월29일 미국(US)
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사
(72) 발명자	경기 수원시 팔달구 신동 575번지 조재필 충청남도천안시두정동대우1차아파트105동2002호 황상문 충청남도천안시산방동두레현대아파트203동1002호 김근배 경기도수원시권선구권선동한성아파트808동504호 정원일 충청남도천안시두정동극동늘푸른아파트112동2004호 박용철 충청남도천안시두정동주공8단지101동1503호
(74) 대리인	유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 전지용 활물질 및 그 제조방법

요약

본 발명의 전지용 활물질은 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 가진다:

MXO_k (1)

상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있다.

대표도

도 1

색인어

활물질, 열적안정성, 코팅, 표면처리, 이중결합

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 반쪽 전지(half cell)의 C-rate에 따른 용량 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 반쪽 전지의 1C에서의 사이클에 따른 용량 특성을 나타낸 그래프.

도 3a는 본 발명의 실시예 5에 따른 반쪽 전지에 대하여 4.3V~2.75V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C 및 1C에서의 충방전 결과를 도시한 도면.

도 3b는 도 3a를 확대한 도면.

- 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 반쪽 전지의 전지에 대하여 4.3V~2.75V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C, 및 1C에서의 충방전 결과를 도시한 도면.
- 도 5는 본 발명의 실시예 13에 따른 반쪽 전지에 대하여 4.3V~2.75V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C, 및 1C에서의 충방전 결과를 도시한 도면.
- 도 6은 본 발명의 실시예 5 내지 7 및 비교예 1에 따른 반쪽 전지의 1C에서의 방전용량을 나타낸 도면.
- 도 7은 본 발명의 실시예 8과 비교예 1의 반쪽 전지에 대하여 4.6V~2.75V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C 및 1C로 충방전을 실시한 결과를 도시한 도면.
- 도 8은 본 발명의 실시예 8의 반쪽 전지에 대하여 4.95V~2.75V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C 및 1C로 충방전을 실시한 결과를 도시한 도면.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1과 비교예 3의 반쪽 전지의 C-rate에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프.
- 도 10은 본 발명의 실시예 15의 리튬 이온 전지에 대하여 4.2V~2.75V의 전압 범위에서 0.5C, 1C 및 2C로 충방전을 실시한 결과를 도시한 도면.
- 도 11a 내지 11e는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 활물질의 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)에 의한 원소 분석 결과를 보인 도면.
- 도 12는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 활물질의 표면처리층의 성분을 오제 분광분석기(Auger Spectroscopy)에 의하여 분석한 결과를 보인 도면.
- 도 13a 와 도 13b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 활물질의 단면을 스캔(line scanning)하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석한 결과를 나타낸 도면.
- 도 14는 본 발명의 실시예 1의 활물질의 표면처리층의 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 도면.
- 도 15a와 도 15b는 본 발명의 실시예 5와 비교예 1의 활물질에 대한 사이클릭 볼타모그램을 나타낸 도면.
- 도 16은 본 발명의 실시예 5와 비교예 1의 활물질의 리튬 이온 확산도를 나타낸 도면.
- 도 17a 와 도 17b는 본 발명의 실시예 5와 비교예 1에 따라 제조된 반쪽 전지에 대하여 4.6V~4.25V의 전압 범위에서 충방전을 실시할 때의 격자 상수의 변화를 나타낸 도면.
- 도 18은 본 발명에 따른 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조된 반쪽 전지를 4.3V로 충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 19는 본 발명의 실시예 5 내지 7 및 비교예 1에 따라 제조된 반쪽 전지를 4.3V로 충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 20은 본 발명의 실시예 8과 비교예 1의 반쪽 전지를 4.6V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 21은 본 발명의 실시예 9와 비교예 2의 반쪽 전지를 4.6V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 22는 본 발명의 실시예 9 및 비교예 2와 비교예 4의 반쪽 전지를 5V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 23은 본 발명의 실시예 1, 실시예 10, 비교예 1 및 비교예 4의 반쪽 전지를 5V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 24는 본 발명의 실시예 11과 비교예 4의 반쪽 전지를 5V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 25는 본 발명의 실시예 13과 실시예 14 및 비교예 5의 반쪽 전지를 4.6V로 과충전한 후 얻은 활물질의 DSC 측정 결과를 보인 도면.
- 도 26은 본 발명의 실시예 15의 리튬 이온 전지를 1C 과충전할 경우의 전지의 충전전압 및 온도를 보인 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 전지용 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기화학적 특성과 열적 안정성이 우수한 전지용 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 또한 안전성이 우수하고 경제성이 우수한 전지에 대해서도 집중적으로 연구되고 있다.

일반적으로 전지는 1회용으로 사용하는 1차 전지와 재충전하여 사용할 수 있는 2차 전지로 나눌 수 있다. 상기 1차 전지로는 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지, 산화은 전지 등이 있으며, 2차 전지로는 납축전지, Ni-MH(니켈 금속하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 리튬-설퍼(sulfur) 전지 등이 있다.

이러한 전지들은 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 전지의 용량, 수명, 전력량과 같은 전지의 성능 및 안전성과 신뢰성을 좌우하는 요소는 양극과 음극의 전기 화학 반응에 참여하는 활물질의 전기화학적 특성과 열적 안정성이다. 따라서 이러한 양극이나 음극 활물질의 전기화학적 특성과 열적 안정성을 개선하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 전지 활물질 중에서 리튬은 단위 질량당 전기 용량이 커서 고용량 전지를 제공할 수 있으며, 전기 음성도가 커서 고전압 전지를 제공할 수 있다. 그러나 리튬 금속 자체로는 안전성을 확보하는 데 문제가 있어 리튬 금속 또는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션(intercalation), 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 전지의 활물질로 사용하는 전지가 활발히 연구되고 있다.

이러한 전지중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학 전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸고 고율 충방전시 안정성이 낮다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기 어려우며 상기 언급된 물질중에 충방전시 가장 구조적으로 불안정하다는 단점이 있다.

상기 활물질은 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 반응에 의해 활물질의 구조적 안정성과 용량이 정해지는 Li 인터칼레이션 화합물이다. 충전 전위가 상승할수록 이러한 Li 디인터칼레이션의 양을 증가시켜 전극의 용량을 증가시키지만, 화합물이 구조적으로 불안정해져 전극의 열적 안정성이 급격히 저하되는 문제점이 있다. 즉, 완충전 상태의 활물질은 전지 내부의 온도가 높아지면 일정 온도(임계 온도) 이상에서 금속이온과 산소의 결합력이 급격히 떨어지면서 산소가 다량 발생하게 된다. 예를 들어 충전상태의 LiCoO_2 활물질은 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 1$)의 화학구조식을 가지는데 이러한 구조의 활물질(특히 x가 0.5보다 큰 경우)은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 일정 온도 이상에서 코발트와 산소의 결합력이 급격히 감소되어 산소가 유리된다. 이러한 산소는 유기 전해액과 반응하는데 이 반응은 매우 높은 발열성을 나타내어 전지 내에서 열손실(thermal runaway)을 일으킬 뿐만 아니라 전지가 폭발할 수 있는 가능성을 제공한다. 그러므로 전지의 안전성을 향상시키기 위해서는 산소와 전해액 반응의 발열량 및 발열 온도의 임계치를 조절하는 것이 제어되어야 할 요소이다.

상기 발열량과 발열 온도를 조절하는 방법 중 하나로 활물질의 제조공정중 분쇄공정과 분급공정을 통하여 활물질의 표면적을 조절하는 방법이 있다. 입자크기가 작을수록, 즉 표면적이 클수록 전지 성능, 특히 저온 및 고율에서의 전력량, 용량, 방전 전압 등이 향상된다. 그러나 전지 안전성, 수명, 자가 방전 특성은 입자 크기가 감소할수록 나빠진다는 문제점이 있다. 이러한 이유로 입자크기를 통하여 발열량과 발열온도를 조절하는 데에는 한계가 있다.

충방전시 활물질의 안정성을 향상시키기 위한 방법으로 Ni계 또는 Co계 리튬 산화물에 다른 원소를 도핑하는 방법이 제시되었다. 이러한 방법의 예로 미국 특허 제5,292,601호에는 LiCoO_2 의 성능을 개선시킨 활물질로서 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M은 Co, Ni 및 Mn 중 적어도 하나의 원소이고, x는 0.5 내지 1임)가 기재되어 있다.

활물질의 안정성을 개선하기 위한 또 다른 방법으로는 활물질의 표면을 개질시키는 방법이 있다. 일본 특허공개 제9-55210호에는 리튬-니켈계 산화물에 Co, Al, Mn의 알콕사이드로 코팅한 후 열처리하여 제조되는 양극 활물질이 기재되어 있고, 일본 특허공개 제11-16566호에는 Ti, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, 또는 Mo의 금속 및/또는 이들의 산화물로 코팅된 리튬계 산화물이 기재되어 있으며, 일본 특허공개 제11-185758호에는 리튬 망간 산화물의 표면에 금속 산화물을 공침법으로 코팅한 후 열처리하는 양극 활물질이 기재되어 있다.

그러나 상기 방법들은 활물질의 표면과 전해액이 반응하는 초기 온도 즉, 충전시 양극 활물질의 금속과 결합된 산소가 유리되는 온도(발열 개시 온도, T_g)를 충분히 상승시키지 못하고 또한 분해되는 산소량(발열량)을 충분한 정도로 감소시키지는 못하였다.

양극 활물질은 충전시 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (M = Ni 또는 Co)의 조성을 가지는데 x의 값이 양극 활물질의 구조 안정성에 영향을 미친다. 즉, $0 < x < 0.5$ 범위에서는 사이클 안정성(cyclic stability)이 거의 일정하게 안정하게 유지되지만, x가 0.5 이상일 때에는 육사각형(hexagonal) 상에서 모노클리닉(monoclinic) 상으로 상전이(phase transition)가 일어난다. 이러한 상전이는 안이소트로픽(anisotropic) 부피 변화를 일으켜 양극 활물질에 미세 크랙(micro-crack)을 발생시킨다. 이는 활물질 구조에 손상을 가져와 용량을 급격히 저하시키고 수명을 감소시킨다. 즉, 안이소트로픽 부피 팽창을 최소화하여야 전지의 용량이나 수명을 향상시킬 수 있다.

양극 활물질의 구조적 안정성을 증가시키는 방법으로 미국 특허 제5,705,291호에는 리티에이트드(lithiated) 인터칼레이션 화합물의 표면에 보레이트, 알루미늄이트, 실리케이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물로 코팅하는 방법이 기재되어 있으나, 여전히 구조적인 안정성이 좋지 못한 문제점이

있다.

상기에서는 리튬 이차 전지의 활물질과 그 개발에 대하여 기술하였지만 최근 전자 기기가 소형화 및 경량화 경향과 관련하여 전지 성능 및 전지 안전성과 신뢰성을 확보할 수 있는 전지의 활물질 개발에 대한 필요성은 다른 전지에서도 마찬가지로 요청되고 있는 실정이다. 따라서 고성능, 안전성 및 신뢰성을 가지는 전지를 제공하기 위한 전기화학적 특성과 열적 안정성이 우수한 전지용 활물질의 연구개발이 가속화되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량 특성, 수명 특성 등 전기화학적 특성이 우수한 전지용 활물질을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 열적 안정성이 우수한 전지용 활물질을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 생산성이 우수하고 경제적인 전지용 활물질의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

하기 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 가지는 전지용 활물질을 제공한다:



상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있다.

본 발명은 또한 산소와 이중결합을 형성할 수 있는 원소(X)를 포함하는 화합물: 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 화합물을 물에 첨가하여 코팅액을 제조하는 단계:

상기 코팅액에 활물질을 첨가하여 활물질을 코팅하는 단계: 및

코팅된 활물질을 열처리하여 상기 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는 전지용 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 전지용 활물질은 표면에 하기 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 형성한다:



상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있다.

상기 13족과 14족은 새로운 IUPAC에 따른 것으로 각각 주기율표에서 Al을 포함하는 원소족과 Si를 포함하는 원소족을 의미한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, M은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Si, Ti, B, Al, Sn, Mn, Cr, Fe, V, Zr 또는 이들의 조합이며, X는 P, S, W 또는 이들의 조합이다.

본 명세서에서 상기 X 원소가 '산소와 이중 결합을 형성한다'는 의미는 고전적인 화학에서의 결합을 의미하는 것이다. 예를 들어 고전적인 화학에서는 X가 4개의 산소와 결합하는 경우 1개의 이중결합과 3개의 단일 결합이 형성되는 것으로 해석하나, 현대적 화학에서는 전자의 비편재화(delocalization) 현상으로 인하여 X가 1.25개의 산소와 결합하는 것으로 해석한다.

본 발명에서 상기 화학식 (1)의 화합물중 원소 M의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 6 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 또한 상기 화학식 (1)의 화합물중 산소와 이중결합 가능한 원소 X의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 6 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 활물질의 표면에 존재하는 M 또는 X의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 고용에서의 전기화학적 특성과 열적 안정성이 개선되지 않는다.

본 발명에서 표면처리층의 두께는 0.01 내지 2 μm 인 것이 바람직하며, 0.01 내지 1 μm 인 것이 더 바람직하다. 표면처리층의 두께가 0.01 μm 미만이면 표면처리 효과가 미미하고 표면처리층의 두께가 2 μm 를 넘는 경우에는 용량이 저하되는 단점이 있다.

본 발명에서 표면처리되는 활물질이 리튬 인터칼레이션 화합물인 경우에는 활물질의 표면에 MXO_k (화학식 (1))의 화합물 외에 리튬 인터칼레이션 화합물과 MXO_k의 화합물이 결합하여 고용체 화합물이 형성된다. 이 경우 활물질의 표면처리층은 고용체 화합물과 MXO_k의 화합물을 포함한다. 상기 고용체 화합물은 Li, M'(M'는 리튬 인터칼레이션 화합물에서 유래한 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합), M(M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합), X(산소와 이중결합 가능한 원소) 및 O(산소)를 포함한다.

이러한 리튬 인터칼레이션 화합물의 표면에 고용체 화합물 및 MXO_k의 화합물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 경우 상기 원소 M과 X는 활물질의 표면에서 중심부까지 농도 구배를 가진다. 즉 M과 X는 활물질 입

자의 표면에서 높은 농도로 존재하고 입자의 내부로 갈수록 점점 그 농도가 낮아지는 경향을 가진다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 리튬 인터칼레이션 화합물, 및 Al과 P를 포함하는 고용체 화합물 및 $AlPO_k$ (k 는 2 내지 4임) 화합물을 가지는 표면처리층으로 이루어지는 전지용 활물질이 제공된다.

본 발명에서 MXO_k 화합물로 표면처리되는 활물질로는 모든 전지의 활물질이 사용될 수 있으며, 전지의 활물질 및 음극 활물질 모두 포함한다. 전기화학적으로 가역적인 산화/환원(redox) 반응이 가능한 물질이면 특별히 제한되지 않고 사용가능하다. 이러한 전기화학적 산화/환원 가능한 물질에는 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물, 금속, 리튬 함유 합금, 황계 화합물, 리튬 인터칼레이션 화합물 등이 있다.

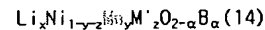
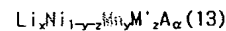
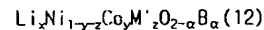
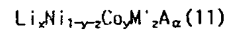
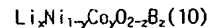
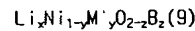
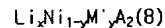
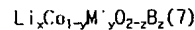
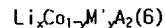
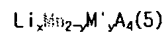
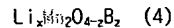
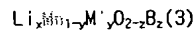
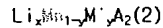
상기 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물로는 실리콘, 티타늄 나이트라이드, 이산화주석(SnO_2) 등이 있다. 상기 금속으로는 리튬, 주석, 또는 티타늄 등이 있다. 리튬 함유 합금으로는 리튬/알루미늄 합금, 리튬/주석 합금, 리튬/마그네슘 합금 등이 있다. 황계 화합물은 리튬-셀퍼 전지의 활물질로서 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$; $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$) 등이 있다.

상기 리튬 인터칼레이션 화합물은 탄소재 물질, 리튬 인터칼레이션 화합물(리튬 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물) 등과 같은 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질로 리튬이온 인터칼레이션 화합물을 의미한다.

상기 탄소재 물질로는 비정질 탄소, 결정질 탄소 또는 이들의 혼합물을 모두 사용할 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon: 고온 소성 탄소)이 있으며, 결정질 탄소로는 판상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있다.

상기 리튬 인터칼레이션 화합물은 모노클리닉, 헥사고날 또는 큐빅 구조중 어느 하나를 기본 구조로 가진다.

본 발명에 사용되는 리튬 인터칼레이션 화합물로는 기존의 모든 리튬 화합물(리튬 금속 산화물 및 리튬 함유 칼코게나이드 화합물)이 사용될 수 있으며, 이중 바람직한 예로는 다음과 같은 화합물이 있다:



상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 20$ 이고, M' 는 Al, Ni, Cu, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, B는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

이러한 리튬 인터칼레이션 화합물의 평균 입경은 1 내지 20 μm 인 것이 바람직하고 3 내지 15 μm 인 것이 더 바람직하다.

본 발명에서는 활물질의 표면에 MXO_k 의 화합물을 가지는 표면처리층이 형성된다. 활물질이 리튬 인터칼레이션 화합물인 경우에는 Li, M' (M' 는 리튬 인터칼레이션 화합물에서 유래한 Al, Ni, Cu, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합), M(M 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합), X(산소와 이중결합 가능한 원소) 및 O를 포함하는 고용체 화합물과 MXO_k 의 화합물을 포함하는 표면처리층이 형성된다.

일반적으로 활물질의 탭 밀도(tap density)가 높을수록 전지의 용량이 증가한다. 따라서 바람직한 전지 용량을 얻기 위해서는 활물질의 탭 밀도를 증가시킬 필요가 있다. 본 발명의 표면처리층이 형성된 활물질은 기존의 표면처리하지 않은 활물질에 비하여 높은 탭 밀도를 나타낸다. 이것은 본 발명의 활물질 표면 처리가 활물질을 좀더 치밀화(compaction)시킨다는 것을 나타내는 것이다. 본 발명의 활물질의 탭밀도는 1 내지 3 g/cc로 유지되어 전지의 용량을 증가시킨다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 활물질의 탭

밀도가 약 2g/cc 이상을 나타낸다.

통상 전지용 극판은 활물질에 도전제, 바인더 및 용매를 첨가하여 제조된 활물질 슬러리를 집전체에 코팅한 후 압연하여 제조된다. 본 발명에 따라 표면처리된 활물질로 극판을 제조할 경우 기존의 표면처리되지 않은 활물질로 제조된 극판보다 단위 부피당 보다 많은 활물질을 포함하게 되므로 극판의 밀도를 증가시킨다. 또한 압연공정시 기존의 표면처리하지 않은 활물질의 경우에는 압연 공정을 거치게 되면 활물질이 깨져 크랙이 발생한다. 그러나 본 발명에 따른 활물질은 이러한 압연 공정을 거친 후에도 크랙이 발생하지 않는다. 본 발명의 활물질의 표면처리 공정은 치밀화에 필요한 활물질 표면의 윤활 효과(lubricating effect)를 제공할 수 있다.

전지의 안전성(safety)에 영향을 미치는 가장 중요한 인자는 충전 상태의 활물질의 계면과 전해액의 반응성이다. 리튬 인터칼레이션 화합물의 일종인 LiCoO_2 활물질을 예를 들어 설명하면, LiCoO_2 는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 가지는데 충전시에는 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 구조를 가지고, 4.93V 이상으로 충전할 경우에는 Li이 완전히 제거된 핵사고날 타입의 CdI_2 구조를 가진다. 리튬 금속 산화물의 경우 Li의 양이 적을수록 열적으로 더 불안정한 상태가 되며 더 강력한 산화제가 된다. LiCoO_2 활물질을 포함하는 전지를 일정 전위로 완충전할 경우 생성되는 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (x가 0.5 이상)의 구조를 가지는 활물질은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 금속, 즉 코발트와 결합되어 있는 산소가 금속으로부터 유리된다. 유리된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 전지가 폭발할 수 있는 가능성을 제공한다. 그러므로 산소 분해 온도(발열 개시 온도)와 이때의 발열량은 전지의 안전성을 나타내는 중요한 인자라 할 수 있다. 따라서 전지의 안전성에 영향을 미치는 주요한 인자인 활물질의 열적 안정성은 DSC(differential scanning calorimetry) 측정을 통하여 나타나는 발열 개시 온도와 발열량으로써 평가될 수 있다.

본 발명의 MPO_k 화합물로 표면처리된 활물질은 종래의 활물질과는 달리 MPO_k 화합물이 전해액과의 반응을 억제하여 DSC 발열 피크가 거의 나타나지 않는다. 따라서 본 발명의 활물질은 기존의 표면처리하지 않은 활물질에 비하여 열적 안정성이 월등히 개선된 것이다.

본 발명의 MPO_k 화합물을 포함하는 표면처리층은 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지, 산화은 전지 등과 같은 1차 전지용 활물질, 납축전지, Ni-MH(니켈 금속하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 리튬-설퍼(sulfur) 전지 등과 같은 2차 전지용 활물질 모두에 적용될 수 있다. 또한 상기 전지의 양극 및 음극중 적어도 하나에 적용될 수 있다. 상기 전지의 구조는 이 분야에 잘 알려져 있는 것으로 예를 들어 리튬 이온 전지의 구조는 미국 특허 제5,753,387호에 도시되어 있다. 상기 표면처리층을 가지는 활물질은 상기 언급된 전지의 양극과 음극중 어느 하나 또는 이들 모두에 사용될 수 있다.

상기 MPO_k 화합물을 표면처리층을 가지는 활물질의 제조공정을 설명하면 다음과 같다.

먼저 코팅액으로 X(산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소)를 포함하는 화합물을 M(알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합)을 포함하는 화합물과 물에서 반응시켜 코팅액을 제조한다. 본 명세서에서 '코팅액'은 균질한 현탁액(suspension) 또는 용액 상태 모두를 포함한다. 본 발명에서 코팅액은 물을 용매로 사용하므로 유기 용매로 코팅액을 제조하는 공정에 비하여 활물질의 원가 절감의 효과를 가져올 수 있다.

상기 이중 결합을 형성하는 원소(X)를 함유하는 화합물의 형태는 물에 용해되면 되며 특별한 제한은 없다. 예를 들어 이중결합을 형성하는 원소(X)가 P인 경우 디암모늄 하이드로겐포스페이트($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), P_2O_5 , H_3PO_4 , Li_3PO_4 등이 있다. 코팅액중 X를 함유하는 화합물의 함량은 0.01 내지 30 중량%인 것이 바람직하며, 0.1 내지 20 중량%인 것이 더 바람직하다.

코팅액에 사용되는 원소(M)는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이다. 이러한 코팅원소 중 Al, Ni, Co, Zr, Mo, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr 또는 이들의 조합이 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 코팅원소를 포함하는 화합물의 형태도 물에 용해되는 것이면 특별한 제한은 없다. 바람직한 예로는 질산염, 아세트산염 등이 있다. 이러한 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물은 코팅액에 0.01 내지 30 중량%인 것이 바람직하며, 0.1 내지 20 중량%인 것이 더 바람직하다.

상기와 같이 제조된 코팅액으로 활물질을 코팅한다. 코팅 공정은 소정 양의 코팅액에 소정 양의 활물질 분말을 단순히 첨가한 후 혼합하는 침적법에 의하여 이루어진다. 기타 이 분야에 통상적으로 알려져 있는 코팅방법 등을 이용할 수 있음은 물론이다.

이와 같이 코팅된 활물질을 열처리하여 리튬 화합물의 표면에 표면처리층을 가지는 활물질을 제조한다. 상기 열처리 온도는 약 100 내지 700°C, 바람직하게는 100 내지 500°C이고, 열처리 시간은 1 내지 20 시간인 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도나 시간을 벗어나는 범위에서 열처리하면 AlPO_4 (k는 2 내지 4임) 화합물이 내부로 확산되어 용량이 감소하는 문제점이 있다. 상기 열처리 공정 전에 코팅된 분말을 건조하는 공정을 추가로 실시할 수 있다. 본 발명에서는 기존 공정에 비하여 저온에서 짧은 시간 열처리하므로 대량 양산시 원가 절감 효과를 가져올 수 있다.

종래에는 고온 소성 공정에 의하여 입자간의 응집 현상이 발생하여 분급 공정을 반드시 실시하여야 하였다. 그러나 본 발명의 공정에서는 소성 온도가 낮아 활물질간의 응집이 거의 일어나지 않으므로 분급 공정을 실시할 필요가 없다.

이러한 열처리 공정을 통하여 활물질 표면에 MXO_k 의 화합물을 포함하는 표면처리층이 형성된다. 또한 코팅되는 활물질이 리튬 인터칼레이션 화합물인 경우에는 표면처리층에 리튬 인터칼레이션 화합물과 MXO_k 화합물이 결합하여 형성된 고용체 화합물이 MXO_k 화합물과 함께 존재한다.

본 발명의 열처리 활물질은 포함하는 전지의 제조공정은 리튬 금속 산화물의 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소를 포함하는 화합물, 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 화합물을 물에 첨가하여 코팅액을 제조하는 단계; 상기 코팅액에 활물질을 첨가하여 활물질을 코팅하는 단계; 상기 코팅된 활물질을 열처리하여 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계:



상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있음; 상기 표면처리층을 가지는 활물질을 집전체에 코팅하여 전지용 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극을 포함하는 전지를 조립하는 단계를 포함한다.

본 발명에서는 상기와 같은 제조공정에 따라 제조된 전지도 제공한다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

1 g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 1.5 g의 Al 나이트레이트($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 100 mL의 물에 첨가하여 코팅액을 제조하였다. 이때 비정질 AlPO_4 상이 콜로이드 형태로 석출되었다. 이 코팅액 10mL에 평균 입경이 10 μm 인 LiCoO_2 20g을 첨가하여 혼합한 다음 130°C에서 30분간 건조하였다. 건조한 분말을 400°C에서 5시간 동안 열처리하여 표면에 Al과 P를 포함하는 고용체 화합물과 AlPO_4 화합물을 포함하는 표면처리층이 형성된 열처리 활물질을 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 1 중량%로 함유되었다.

제조된 열처리 활물질, 슈퍼 P(도전재), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더)를 94/3/3의 중량비로 혼합하여 열처리 활물질을 포함하는 슬러리를 제조하였다. 제조된 열처리 활물질을 포함하는 슬러리를 약 300 μm 두께로 Al-포일 위에 코팅한 다음 130°C에서 20분간 건조한 후 1톤의 압력으로 압연하여 코인 전지용 열처리 극판을 제조하였다. 이 극판과 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다.

(실시예 2)

실시예 1의 코팅액 15mL에 평균 입경이 10 μm 인 LiCoO_2 20g을 첨가하여 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때의 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 1.5 중량%이었다.

(실시예 3)

실시예 1의 코팅액 20mL에 평균 입경이 10 μm 인 LiCoO_2 20g을 첨가하여 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때의 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 2 중량%이었다.

(실시예 4)

상기 실시예 1의 코팅액 10mL에 평균 입경이 5 μm 인 LiCoO_2 20g을 첨가하여 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때의 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 1 중량%이었다.

(실시예 5)

열처리 시간을 10시간으로 한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시예 6)

열처리 공정을 500°C에서 5시간 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시예 7)

열처리 공정을 500°C에서 10시간 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시예 8)

상기 실시예 1의 코팅액 20mL에 평균 입경이 5 μm 인 LiCoO_2 20g을 첨가하여 코팅하고, 열처리 공정을 400°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 2 중량%로 함유되었다.

(실시예 9)

실시예 1에서 제조한 코팅액 15mL를 사용하여 평균입경이 10 μm 인 LiCoO_2 20g을 코팅하고, 열처리 공정을 400°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 1.5 중량%로 함유되었다.

(실시에 10)

LiCoO₂ 대신 평균입경이 13 μ m인 LiMn₂O₄를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 11)

LiCoO₂ 대신 평균입경이 13 μ m인 LiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 12)

LiCoO₂ 대신 평균입경이 10 μ m인 LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂를 사용하고 400℃에서 10시간 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 13)

LiCoO₂ 대신 평균입경이 10 μ m인 LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂를 LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂ 20g을 실시예 1에서 제조한 코팅액 20ml로 코팅한 후 400℃에서 10시간 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 14)

LiCoO₂ 대신 평균입경이 13 μ m인 Li_{1.09}Ni_{0.69}Mn_{0.19}Co_{0.1}Al_{0.07}Mg_{0.07}O₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 15)

실시에 1에서 제조한 양극 활물질, 슈퍼 P(도전제), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더)를 96/2/2의 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조한 후 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질로 인조흑연 및 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드를 90/10의 중량비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하여 Cu-포일에 캐스팅하여 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판과 음극 극판을 이용하여 930mAh 각형 리튬 이온 전지(full cell)를 제조하였다. 이때, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 것을 사용하였다.

(실시에 16)

실시에 1의 코팅액 20ml에 천연 흑연 20g을 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 2 중량%로 함유되었다.

(실시에 17)

실시에 1의 코팅액 20ml에 활물질 SnO₂ 20g을 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 2 중량%로 함유되었다.

(실시에 18)

실시에 1의 코팅액 20ml에 활물질 실리콘(Si) 20g을 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 Al과 P의 총량은 활물질에 대하여 2 중량%로 함유되었다.

(비교예 1)

양극 활물질로 평균입경이 10 μ m인 LiCoO₂를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다.

(비교예 2)

양극 활물질로 평균입경이 5 μ m인 LiCoO₂를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다.

(비교예 3)

Al 나이트레이트(Al(NO₃)₃ · 9H₂O)를 첨가하지 않은 것을 코팅액으로 사용하여 표면에 P₂O₅가 코팅된 활물질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(비교예 4)

양극 활물질로 평균입경이 13 μ m인 LiMn₂O₄를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다.

(비교예 5)

양극 활물질로 평균입경이 10 μ m인 LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다.

(비교예 6)

양극 활물질로 평균입경이 13 μ m인 LiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다.

같이 비교예 3의 전지는 수명 특성이 사이클이 진행됨에 따라 급격히 감소하나 실시예 1의 전지는 사이클이 진행되어도 초기 용량이 유지되었다.

실시에 15에서 제조된 실시예 1의 활물질 을 포함하는 930mAh 각형 리튬 이온 전지에 대하여 4.2V 내지 2.75V의 전압 범위에서 0.5C, 1C 및 2C의 방전속도에서의 방전 전압 커브를 도 10에 도시하였다. 도 10에서 보는 바와 같이 2C에서의 방전용량이 0.5C에서의 방전용량에 대하여 95% 이상으로 유지되었다. 따라서 본 발명에 따라 제조된 활물질을 포함하는 리튬 이온 전지도 반쪽 전지에서와 같이 전지 성능이 우수함을 알 수 있다.

본 발명에 따른 활물질의 탭밀도와 용량과의 관계를 알아보기 위하여 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 활물질 극판을 4×4cm²의 크기로 절단한 다음 활물질의 양을 계산하였다. 그 결과 실시예 1의 경우는 150mg이었으나 비교예 1의 경우는 120mg인 것으로 나타났다. 극판 밀도, 탭밀도, 및 용량을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서 보는 바와 같이 비교예 1보다 실시예 1의 극판 밀도와 탭밀도가 크고 이에 따라 용량도 증가함을 알 수 있다.

[표 2]

	극판 밀도 (g/cm ²)	탭밀도 (g/cc)	0.2C 용량 (mAh/g)	0.5C 용량 (mAh/g)	셀용량 (mAh)
실시예 1	3.79	2.5	160	150	24
비교예 1	3.42	2.1	160	143	19.2

이하에서는 이러한 표면처리층의 구조와 성분에 대하여 설명한다.

표면처리층의 구조 및 성분 분석

본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 활물질은 리튬 화합물의 표면에 Al과 P를 포함하는 고용체 화합물 및 AlPO₄(k는 2 내지 4) 화합물을 포함하는 표면처리층을 가진다. 이러한 표면처리층의 구조를 확인하기 위하여 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)를 이용하여 활물질을 절단한 후 표면부터 원소 분석(elemental mapping)을 실시하였다. 그 결과를 도 11a 내지 11e에 도시하였다. 도 11a는 브라이트 필드(bright field)에서의 활물질 STEM 사진이고, 11b 내지 11e는 차례로 Co, Al, P 및 O의 분포를 보인 STEM 사진이다. 11b 내지 11e에서 보는 바와 같이 Co, Al, P 및 O가 표면에서 내부 쪽으로 고르게 분포함을 알 수 있다. 이는 표면에 고용체 화합물 및 AlPO₄(k는 2 내지 4임) 화합물이 형성되었음을 보여주는 직접적인 증거가 된다.

실시예 1에 따라 제조된 활물질의 표면에 형성된 표면처리층의 성분을 분석하기 위하여 오제이 분광분석기(Auger Spectroscopy)를 사용하여 Al, O, Co, 및 P를 분석을 실시하였다. 표면에서 내부로 약 380Å까지 성분 분석한 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12에 도시된 바와 같이 표면에서 약 230Å 정도의 깊이가 지 Al과 P를 포함하는 가지는 고용체 화합물 및 AlPO₄(k는 2 내지 4임) 화합물이 형성되고 그 안쪽으로는 CoO₂(Li_{1-x}CoO₂에서 x 값이 0.5이상인 경우)가 존재함을 알 수 있다.

입자 전체의 원소 분포를 알아보기 위하여 실시예 1에서 제조된 활물질 분말 입자의 단면을 스캔(line scanning)하여 Co, Al, 및 P의 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 실시하였다. 이 결과를 도 13a와 도 13b에 나타내었다. 도 13b에 기재된 바와 같이 표면에서 1μm 이하에서만 Al과 P가 확인되었다. 이로부터 본 발명의 표면처리층을 이루는 Al과 P를 포함하는 고용체 화합물과 AlPO₄(k는 2 내지 4)가 활물질의 벌크(bulk) 내로 확산되지 않았음을 확인할 수 있다.

본 발명의 실시예 1에서 제조된 활물질의 표면처리층을 이루는 Al과 P를 포함하는 고용체 화합물 및 AlPO₄(k는 2 내지 4)의 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 분석 결과를 도 14에 도시하였다. 도 14를 보면 P와 O의 피크 위치가 P₂O₅의 위치와 거의 일치함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 고용체 화합물 및 AlPO₄ 화합물 중에 P=O의 이중 결합이 존재한다는 것을 나타내는 것이다. 그러나 본 발명의 고용체 화합물과 AlPO₄(k는 2 내지 4임) 화합물은 P₂O₅ 화합물과는 다른 전기화학적 특성을 가진다. 예를 들어 표면에 P₂O₅가 코팅된 활물질을 포함하는 비교예 3의 전지는 사이클 진행에 따라 고율(1C)에서의 용량이 급격히 감소하나 본 발명의 고용체 화합물과 AlPO₄(k는 2 내지 4임) 화합물이 표면에 형성된 활물질을 포함하는 실시예 1의 전지는 고율에서도 저율에서와 같은 사이클 용량 특성과 평균 전압대를 나타낸다(도 9). 이는 실시예 1의 고용체 화합물 및 AlPO₄ 화합물이나 P₂O₅ 화합물 모두 활물질 표면에 이중 결합을 도입하기는 하지만 리튬 이온의 이동도에 미치는 영향이 다르기 때문이다. 즉 본 발명의 이중 결합을 가지는 고용체 화합물 및 AlPO₄ 화합물은 리튬 이온의 이동도를 빠르게 하여 고율에서의 용량 특성을 우수하게 유지하는 역할을 한다.

본 발명의 표면처리층에 존재하는 AlPO₄ 화합물의 리튬 이온의 이동도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)으로 산화 환원 피크를 확인하였다. 비교예 1 및 실시예 5의 전지에 대하여 리튬 금속을 기준 전극(reference electrode)으로 하고 3V 내지 4.4V의 전압 범위에서 0.02mV/sec의 속도로 스캔하여 측정한 사이클릭 볼타모그램을 각각 도 15a와 도 15b에 도시하였다. 사이클릭 볼타모그램의 산화 환원 피크의 폭도 비교예 1에 비하여 훨씬 감소하였다. 이것은 전지 반응속도가 향상되고 리튬 이온의 이동도가 표면처리층에 의하여 향상되었음을 의미하는 것이다.

본 발명의 고용체 화합물 및 AlPO₄ 화합물이 표면에 형성된 활물질에서 리튬 이온의 이동도가 우수하

다는 사실을 리튬 이온의 확산 계수(diffusion coefficient)를 측정하여 확인하였다. 이 결과를 도 16에 나타내었다. 도 16에서 본 발명에 따른 실시예 5의 리튬 이온의 확산 계수가 비교예 1보다 5배 정도 더 높음을 알 수 있다.

또한 도 15a의 사이클릭 볼타모그램으로부터 비교예 1은 약 4.1~4.25V 부근에서 헥사고날(hexagonal) 구조에서 모노클리닉(monoclinic) 구조로 상전이(phase transition)되고 다시 헥사고날 구조로 상전이가 일어났음을 알 수 있다. 이에 비하여 실시예 5의 사이클릭 볼타모그램(도 15b)은 이러한 상전리로 추측되는 피크들이 완전히 사라졌다.

본 발명의 양극 활물질이 사이클릭 볼타모그램에서 상전이에 의한 것으로 추측되는 피크를 보이지 않는 것은 충전시 부피팽창에 가장 큰 영향을 미치는 c축의 변화가 아주 적기 때문이다. 실시예 5와 비교예 1의 전지에 대하여 4.6V에서 4.25V의 전압 범위에서 충방전을 실시하여 이때의 격자 상수(a 축 및 c 축) 변화를 측정하였다. 이 결과를 도 17a와 도 17b에 나타내었다. 비교예 1의 활물질은 충방전시 4.1~4.25V에서 헥사고날(H)→모노클리닉(M)→헥사고날(H)의 구조 변화가 일어난다. 특히 c축에서의 격자 상수의 변화가 a축에서보다 훨씬 심하게 나타났다. 이와 같은 이소트로픽(anisotropic) 수축과 팽창이 탄성 한계 0.2%를 초과할 경우에는 입자에 미세크랙(micro-crack)이 발생하여 구조적 파괴를 가져와 용량이 저하되는 결과를 초래한다. 도 17a에 도시된 바와 같이 비교예 1은 c축에서 약 1% 이상의 수축과 팽창을 하여 입자에 미세 크랙이 발생되고 이로 인하여 용량이 급격히 감소됨을 알 수 있다(도 1 및 도 7 참조). 이에 비하여 실시예 5의 전지는 c축의 격자 상수의 변화가 현저히 감소되고(도 16a), 이로 인하여 용량도 우수하게 유지되었다(도 1, 도 7, 및 도 8 참조).

열적 안정성 평가

본 발명에 따른 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질의 열적 안정성을 측정하기 위하여 다음과 같이 DSC 분석을 실시하였다. 실시예 5 및 비교예 1의 코인 전지를 4.3V를 종지 전압으로 하여 충전하였다. 분리된 극판에서 Al-포일 위에 도포되어 있던 활물질만을 약 10mg 정도 채취하여 알루미늄 샘플 캔에 완전히 밀봉한 다음 910 DSC(TA Instrument사 제품)를 이용하여 DSC 분석을 실시하였다. DSC 분석은 공기 분위기하에서 100~300℃사이의 온도범위에서 3℃/min의 승온 속도로 스캐닝하여 실시하였다. 그 결과를 도 18에 도시하였다.

도 18에서 비교예 1(표면처리하지 않은 LiCoO_2)은 약 180~220℃의 범위에서 큰 발열 피크를 나타내었다. 이것은 충전된 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 Cu-O 결합이 약해져서 O_2 가 분해하여 발생하며, 분해된 O_2 가 전해액과 반응하여 큰 발열을 일으키는 것에 기인한 것이다. 이러한 현상은 전지의 안전성을 저하시키는 요인이 된다. 그러나 실시예 5의 경우에는 발열 피크가 완전히 사라짐을 알 수 있다. 이는 실시예 5의 발열량이 훨씬 감소됨을 보이는 것이며 이로써 실시예 5의 열적 안정성이 비교예 1보다 월등히 우수하다는 것을 알 수 있다.

소성온도와 소성시간에 따른 열적 안정성을 평가하기 위하여 실시예 6과 7의 전지에 대해서도 4.3V 충전시의 DSC를 측정하여 그 결과를 도 19에 도시하였다. 극판 분해시 개방 회로 전압(OCV)은 4.295V 이상으로 유지하였다. 도 19에서 보는 바와 같이 실시예 6과 7도 실시예 5와 마찬가지로 우수한 열적 안정성을 보였다.

실시예 1과 8의 전지를 4.6V로 과충전한 후 열적 안정성을 상기 4.3V 충전시와 동일한 방법으로 평가하여 각각 도 20과 도 21에 나타내었다. 도 20과 도 21에서 보는 바와 같이 4.3V 충전시와 마찬가지로 4.6V 과충전할 경우에도 거의 직선에 가까운 발열피크를 보였다. 이와 같은 결과로부터 본 발명의 양극 활물질의 열적 안정성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

LiCoO_2 는 4.93V 이상 과충전하면 Li가 존재하지 않는 CdI_2 타입의 헥사고날 구조가 된다. 이 구조는 가장 불안정한 상태로 고온에서 전해액과 반응하여 산소가 다량 발생한다. 실시예 8의 전지를 5V로 과충전한 후 4.3V 충전시와 동일한 방법으로 DSC 측정하여 그 결과를 각각 도 22에 도시하였다. 실시예 1과 실시예 9의 전지에 대해서도 DSC 측정하여 그 결과를 도 23에 도시하였다. 도 22와 도 23에 도시된 바와 같이 표면처리하지 않은 LiCoO_2 를 사용한 비교예 1 및 2의 전지는 5V로 과충전하는 경우 활물질의 발열 개시 온도(T_s)가 상당히 낮아지고, 발열피크도 다중으로 갈라졌으며, 발열량도 상당히 큰 것으로 나타났다. 그러나 본 발명에 따라 표면에 고용체 화합물과 AlPO_4 (k는 2 내지 4임) 화합물이 형성된 양극 활물질을 포함하는 실시예 1, 8 및 9의 전지를 5V 과충전한 후 얻은 활물질은 4.3V나 4.6V에서와는 달리 발열 피크를 보이지는 하였으나, 그 발열 개시온도가 약 235℃ 이상으로 기존의 표면처리하지 않은 LiCoO_2 의 발열 개시 온도보다 약 40℃ 이상 상승하였다. 도 23에 나타난 바와 같이 본 발명에 따라 표면처리된 LiCoO_2 (실시예 1 및 9)는 표면처리 하지 않은 LiCoO_2 (비교예 1 및 비교예 2)보다 우수한 열적 안정성을 보였다. 또한 기존의 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 리튬 금속 산화물 중 우수한 열적 안정성을 가지는 LiMn_2O_4 (비교예 4)보다도 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

실시예 10의 양극 활물질 및 비교예 4의 양극 활물질(표면처리하지 않은 LiMn_2O_4)에 대하여 열적 안정성을 평가하기 위하여 LiCoO_2 와 동일한 방법으로 DSC 측정하여 그 결과를 도 24에 도시하였다. 표면처리하지 않은 LiMn_2O_4 는 양극 활물질 중 가장 열적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있으나 본 발명에 따라 AlPO_4 표면처리층이 형성된 활물질의 발열량이 훨씬 낮은 것으로부터 표면처리에 의하여 열적 안정성이 월등히 개선됨을 알 수 있다.

실시예 12와 13의 양극 활물질 및 비교예 5의 양극 활물질(표면처리하지 않은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)에 대하여 열적 안정성을 평가하여 그 결과를 도 25에 도시하였다. 실시예 12, 실시예 13 및 비교예 5의 전지를 4.6V로 과충전한 다음 극판을 분리하여 Al-포일 위에 도포되어 있던 활물질만을 약 10mg 정도 채취하여 알루미늄 샘플 캔에 완전히 밀봉한 다음 910 DSC(TA Instrument사 제품)를 이용하여 DSC 분석을 실시하였다. DSC 분석은 공기 분위기하에서 100~300℃사이의 온도범위에서 3℃/min의 승온 속도로 스캐닝하여 실시하였다. 도 25에 도시된 바와 같이 표면처리된 실시예 12와 13에 따른 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 활물질의 발열량은 표면

처리하지 않은 비교예 5의 활물질의 발열량보다 약 1/30로 감소되었다. 따라서 니켈 망간계 활물질의 경우도 코발트계 및 망간계 활물질과 마찬가지로 열적 안정성이 훨씬 향상됨을 알 수 있다.

비교예 1(종래의 표면처리하지 않은 LiCoO_2), 비교예 4(종래의 표면처리하지 않은 LiMn_2O_4), 실시예 1, 8, 및 9에서 제조한 발명 활물질을 포함하는 930mAh 각형 리튬 이온 전지 20개에 대하여 연소, 열노출, 및 과충전 시험을 하였다. 여기에서 각형 리튬 이온 전지는 실시예 15에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 연소시험은 버너로 전지를 가열하여 전지의 파열률을 계산하였고, 열노출 시험은 150℃에서 전지를 열노출시킬 경우 전지가 파열되는 시간을 측정하였고, 과충전 시험은 전지를 1C로 과충전할 경우 누액률을 조사하였다. 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[표 3]

평가항목	비교예 1	비교예 4	실시예 1	실시예 8	실시예 9
연소시험 (연소시 파열률)	100%	50%	0%	0%	0%
열노출 시험 (열노출시 전지의 평균 파열시간)	5분	20분	90분	95분	95분
과충전시험 (1C 과충전 누액률)	90%	30%	0%	0%	0%

상기 실시예 1, 8 및 9 및 비교예 1과 4의 발명 활물질을 포함하는 930mAh 리튬 이온 전지에 대하여 안전성 평가 항목중에서 서로 다른 C-rate, 1C, 2C 및 3C에서의 과충전 실험 결과는 하기 표 4에 기재된 바와 같다. 하기 결과는 5개의 전지에 대하여 실험한 것이다.

[표 4]

	비교예 1	비교예 4	실시예 1	실시예 8	실시예 9
1C	5L0	5L0	5L0	5L0	5L0
2C	5L5	5L5	3L0, 2L4	3L0, 2L4	3L0, 2L4
3C	5L5	5L5	4L3, 1L4	4L3, 1L4	4L3, 1L4

주) 1. L 앞에 있는 숫자는 테스트 셀의 수를 의미한다.

2. 안전성 평가 기준은 다음과 같다:

(L0: 양호, L1: 누액, L2: 섬꽃, L2: 불꽃, L3: 연기, L4: 발화, L5: 파열)

실시예 15의 각형 리튬 이온 전지에 대하여 충전전압을 12V까지 상승시킬 경우 전지의 온도를 측정하여 도 26에 도시하였다. 일반적으로 전지는 고전압 과충전시 충전전압을 0V로 떨어뜨리면 전지가 파열되면서 온도가 급격하게 상승하게 된다. 그러나 본 발명에 따른 실시예 15의 전지는 도 26에서 보는 바와 같이 충전전압이 12V에서 0V로 떨어지더라도 전지의 온도가 상승하지 않음을 알 수 있다. 이로부터 본 발명의 표면처리된 활물질로 제조된 전지의 안전성이 우수성이 확인될 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 표면에 MXO_k (k는 2 내지 4임) 화합물이 형성된 활물질은 구조적인 안정성이 우수하여 고율에서도 저율에서와 같은 평균 전압대를 보이며, 우수한 수명 특성과 용량 특성을 나타낸다. 또한 열적 안정성이 우수하여 연소, 열노출, 및 과충전 시에도 전지의 안전성을 개선할 수 있다. 본 발명의 발명 활물질의 제조공정은 수계 코팅액을 사용하여 원가 절감의 효과가 있고, 기존의 유기 용매를 사용하는 공정에 비하여 저온에서 짧은 시간 열처리하므로 대량 양산시 생산성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 가지는 전지용 활물질:



상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있음.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 원소 M이 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Si, Ti, B, Al, Sn, Mo, Cr, Fe, V, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소는 P, S, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 원소 M의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 원소 M의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 표면처리층의 두께는 0.01 내지 2 μ m인 전지용 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 활물질의 탭 밀도가 1 내지 3 g/cc인 전지용 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 표면처리되는 활물질은 전기화학적으로 가역적인 산화/환원 반응이 가능한 물질인 전지용 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전기화학적으로 산화/환원이 가능한 활물질은 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물, 금속, 리튬 함유 합금 및 황계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 전지용 활물질.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질은 리튬 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물 및 탄소재 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 전지용 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 활물질이 전지의 양극 및 음극 중 적어도 하나에 사용되는 전지용 활물질.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 활물질은 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지, 산화은 전지, 납축전지, Ni-MH(니켈 금속하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 및 리튬-설퍼(sulfur) 전지로 이루어진 군에서 선택되는 전지에 사용되는 전지용 활물질.

청구항 15

리튬 금속 산화물 및 리튬 함유 칼코게나이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 인터칼레이션 화합물: 및

표면처리 원소 M과 X를 포함하는 고용체 화합물 및 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물의 표면에 형성되는 표면처리층으로 이루어지는 전지용 활물질:



상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있음.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 원소 M이 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Si, Ti, B, Al, Sn, Mo, Cr, Fe, V, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소는 P, S, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 원소 M의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 원소 M의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 표면처리층의 두께는 0.01 내지 2 μ m인 전지용 활물질.

청구항 23

제15항에 있어서, 상기 활물질의 탭밀도가 1 내지 3 g/cc인 전지용 활물질.

청구항 24

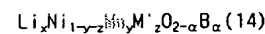
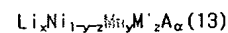
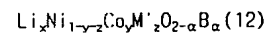
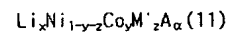
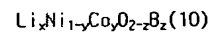
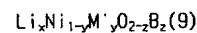
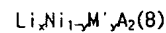
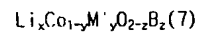
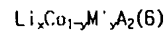
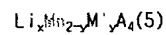
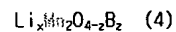
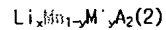
제15항에 있어서, 상기 원소 M과 X의 농도는 활물질 입자의 표면에서 중심부로 갈수록 점점 낮아지는 농도 구배를 가지는 전지용 활물질.

청구항 25

제15항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물이 모노클리닉, 헥사고날 및 큐빅 구조로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 기본구조로 가지는 것인 전지용 활물질.

청구항 26

제15항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물이 하기 식 (2) 내지 (14)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 전지용 활물질:



상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고, M'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, B는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소임.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물의 평균 입경이 1 내지 20 μ m인 전지용 활물질.

청구항 28

리튬 금속 산화물 및 리튬-함유 칼코게나이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 인터칼레이션 화합물; 및

Al과 P를 포함하는 고용체 화합물 및 $AlPO_k$ (k 는 2 내지 4) 화합물을 포함하는, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물의 표면에 형성되는 표면처리층을 포함하는 전지용 활물질.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 원소 Al의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 원소 Al의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 31

제28항에 있어서, 상기 원소 P의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 15 중량%인 전지용 활물질.

청구항 32

제28항에 있어서, 상기 원소 P의 함량은 활물질에 대하여 0.1 내지 6 중량%인 전지용 활물질.

청구항 33

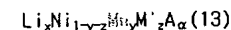
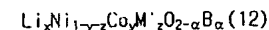
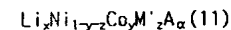
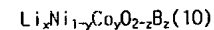
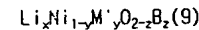
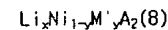
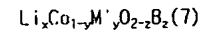
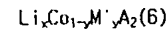
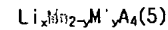
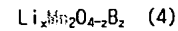
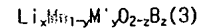
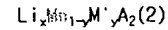
제28항에 있어서, 상기 원소 M과 X의 농도는 활물질 입자의 표면에서 중심부로 갈수록 점점 낮아지는 농도 구배를 가지는 전지용 활물질.

청구항 34

제28항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물이 모노클리닉, 헥사고날 및 큐빅 구조로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 기본구조로 가지는 것인 전지용 활물질.

청구항 35

제28항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물이 하기 식 (2) 내지 (14)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 전지용 활물질:



상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고, M'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, B는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소임.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물의 평균 입경이 1 내지 20 μm 인 전지용 활물질.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 활물질의 탭밀도가 1 내지 3 g/cc인 전지용 활물질.

청구항 38

리튬 금속 산화물의 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소를 포함하는 화합물, 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 화합물을 물에 첨가하여 코팅액을 제조하는 단계:

상기 코팅액에 활물질을 첨가하여 활물질을 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 활물질을 열처리하여 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 표면처리층을 형성하는 단계

를 포함하는 전지용 활물질의 제조방법:

MXO_k (1)

상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있음.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 원소 M이 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Si, Ti, B, Al, Sn, Mn, Cr, Fe, V, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 이중 결합 형성가능한 원소는 P, S, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 41

제38항에 있어서, 상기 코팅액중 원소 M의 함량은 0.01 내지 30 중량%인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 42

제38항에 있어서, 상기 코팅액중 원소 M의 함량은 0.01 내지 20 중량%인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 43

제38항에 있어서, 상기 코팅액중 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 코팅액에 대하여 0.01 내지 30 중량%인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 44

제38항에 있어서, 상기 코팅액중 이중 결합 형성가능한 원소의 함량은 코팅액에 대하여 0.01 내지 20 중량%인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 45

제38항에 있어서, 상기 표면처리되는 활물질은 전기화학적으로 산화/환원 반응이 가능한 물질인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 전기화학적으로 산화/환원이 가능한 활물질은 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물, 금속, 리튬 함유 합금, 및 형제 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질은 리튬 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물 및 탄소재 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 전지용 활물질.

청구항 48

제38항에 있어서, 상기 열처리는 100 내지 700℃의 온도에서 실시하는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 49

제38항에 있어서, 상기 열처리는 100 내지 500℃의 온도에서 실시하는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 50

제38항에 있어서, 상기 열처리 단계 전에 건조 단계를 더 포함하는 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 51

제38항에 있어서, 상기 열처리는 1 내지 20시간 동안 실시하는 것인 전지용 활물질의 제조방법.

청구항 52

리튬 금속 산화물의 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소를 포함하는 화합물, 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 화합물을 물에 첨가하여 코팅액을 제조하는 단계:

상기 코팅액에 활물질을 첨가하여 활물질을 코팅하는 단계:

상기 코팅된 활물질을 열처리하여 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계:

MXO_k (1)

상기 식에서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 X는 산소와 이중 결합을 형성할 수 있는 원소이고, k는 2 내지 4의 범위에 있음;

상기 표면처리층을 가지는 활물질을 집전체에 코팅하여 전지용 전극을 제조하는 단계; 및

상기 전극을 포함하는 전지를 조립하는 단계

를 포함하는 전지의 제조방법.

청구항 53

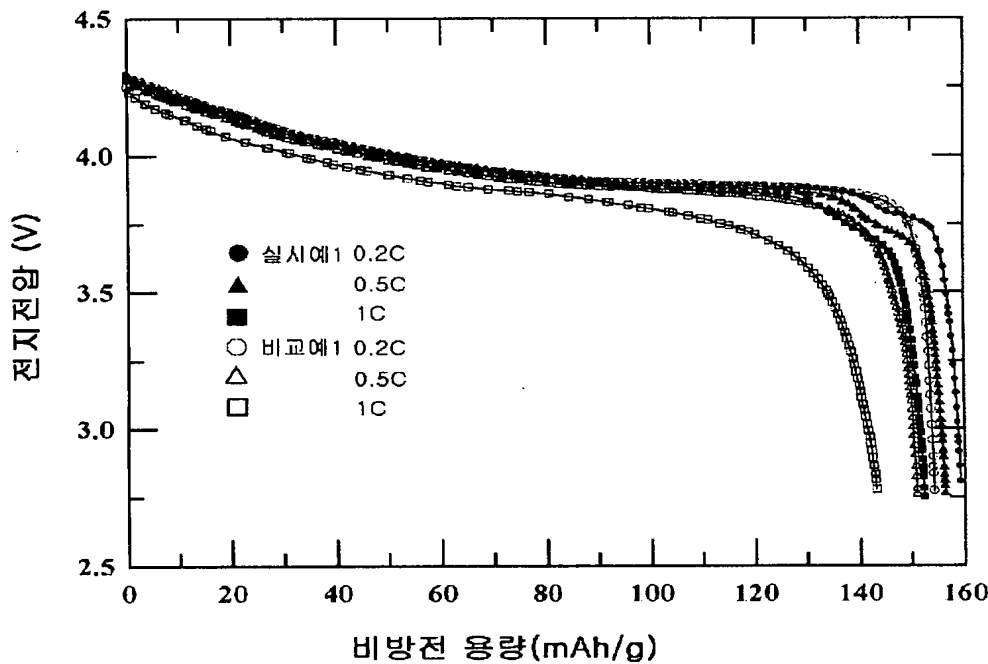
제52항에 있어서, 상기 표면처리되는 활물질은 전기화학적으로 가역적인 산화/환원 반응이 가능한 물질인 전지의 제조방법.

청구항 54

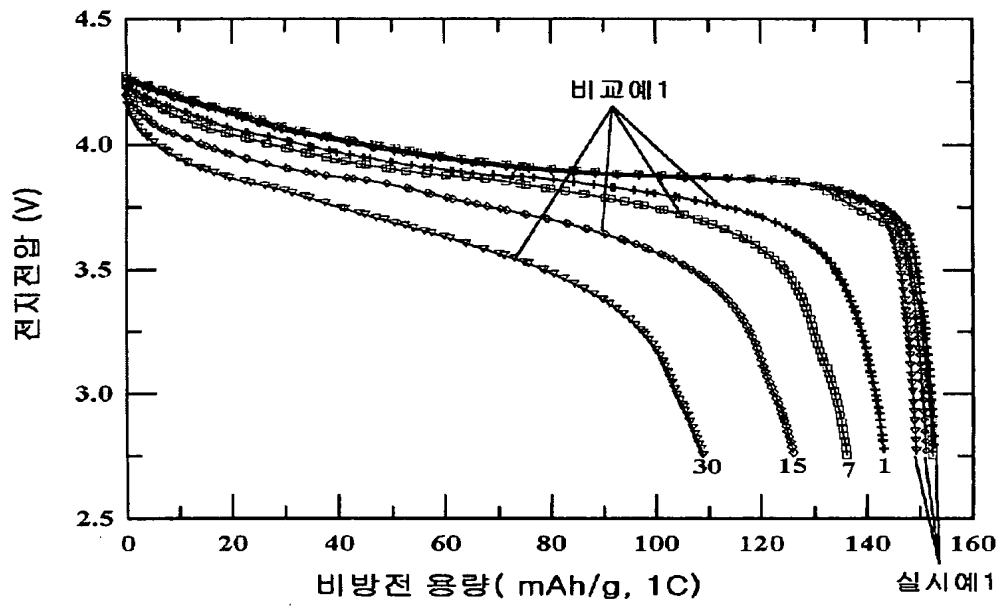
제52항에 있어서, 상기 활물질은 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지, 산화은 전지, 납축전지, Ni-MH(니켈 금속하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 및 리튬-설퍼(sulfur) 전지로 이루어진 군에서 선택되는 전지에 사용되는 전지의 제조방법.

도면

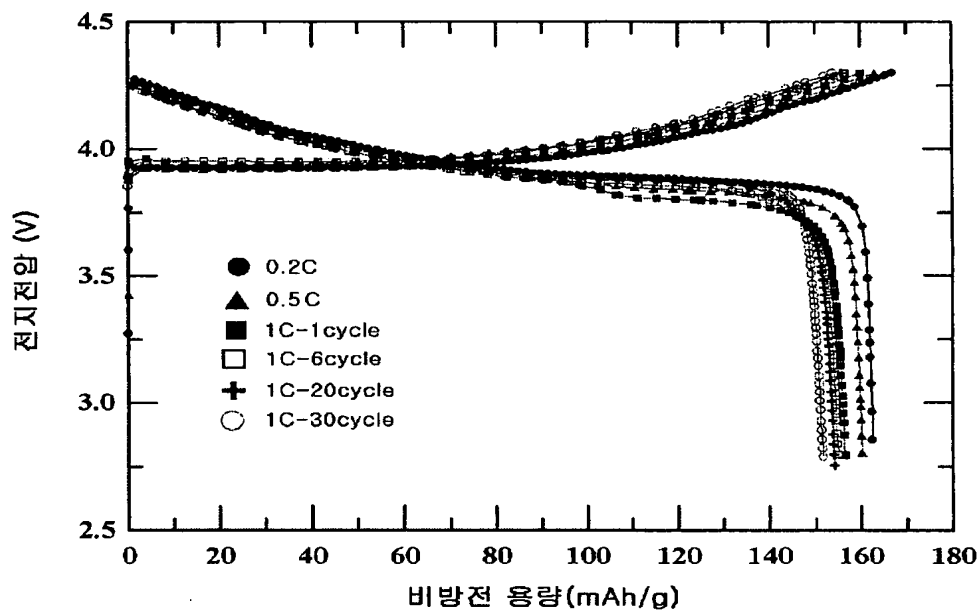
도면1



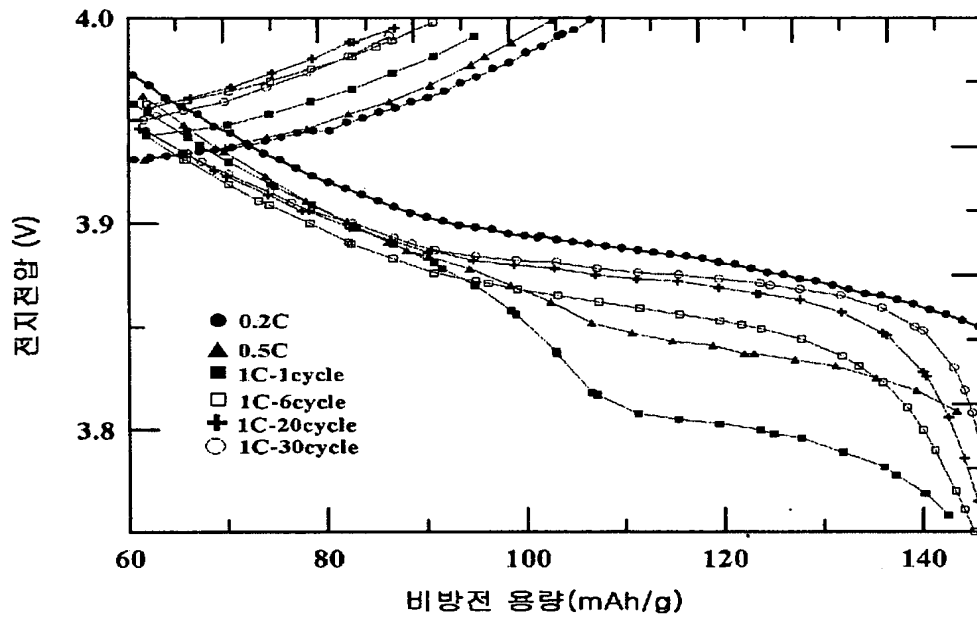
도면2



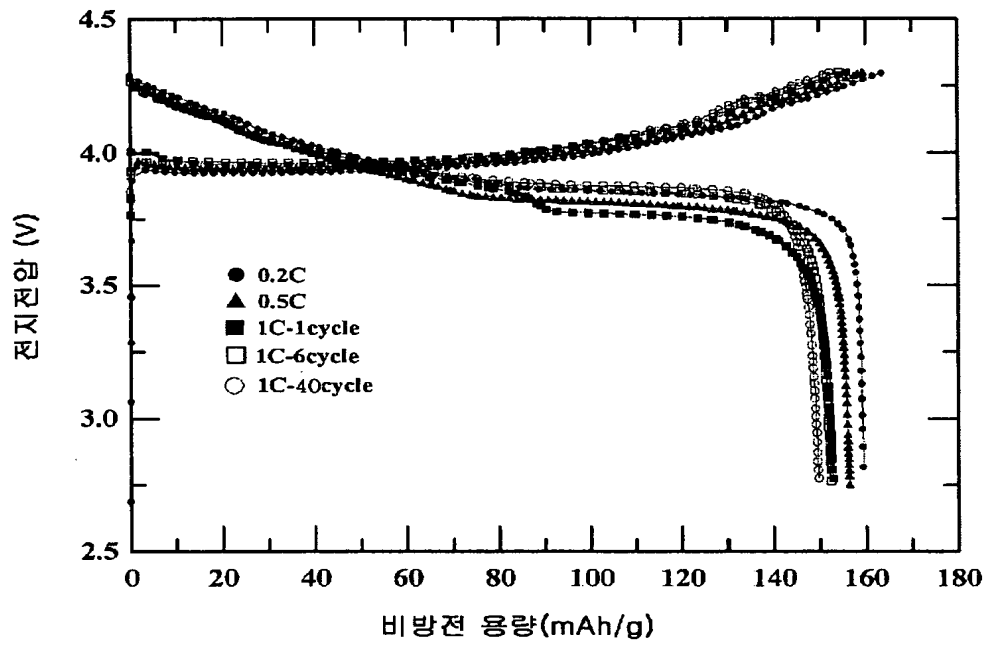
도면3a



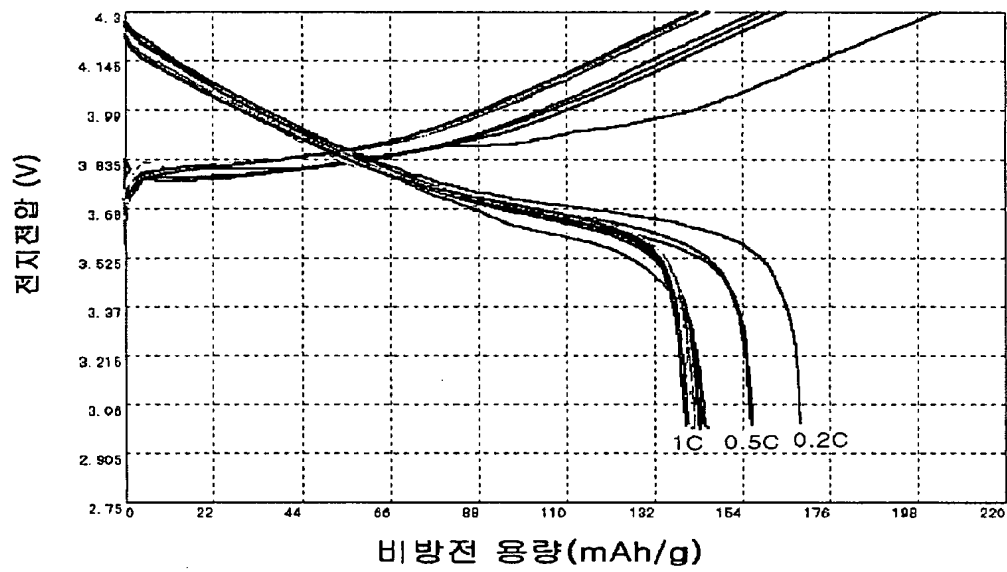
도면3b



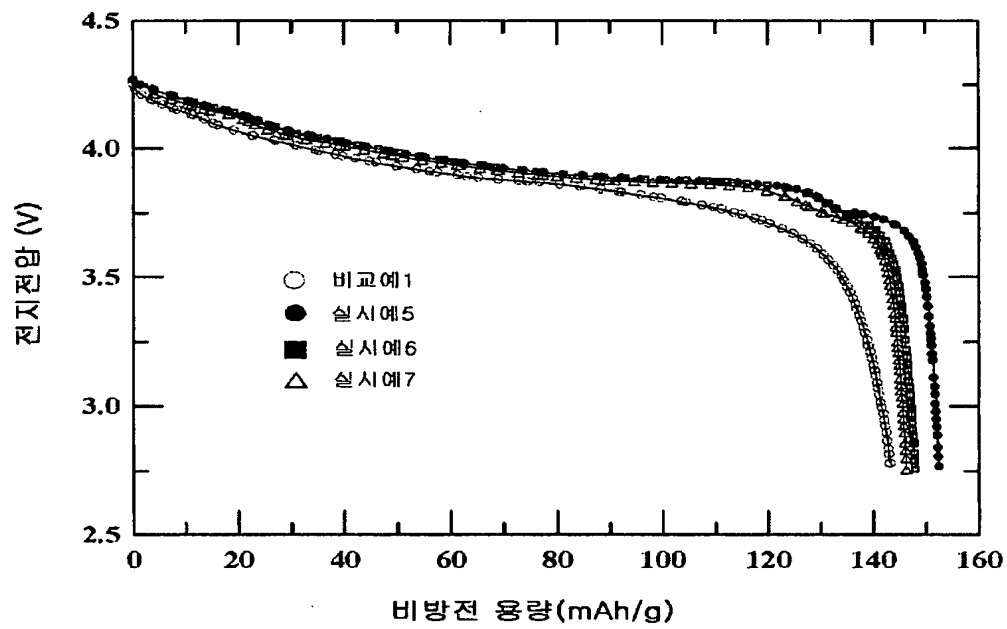
도면4



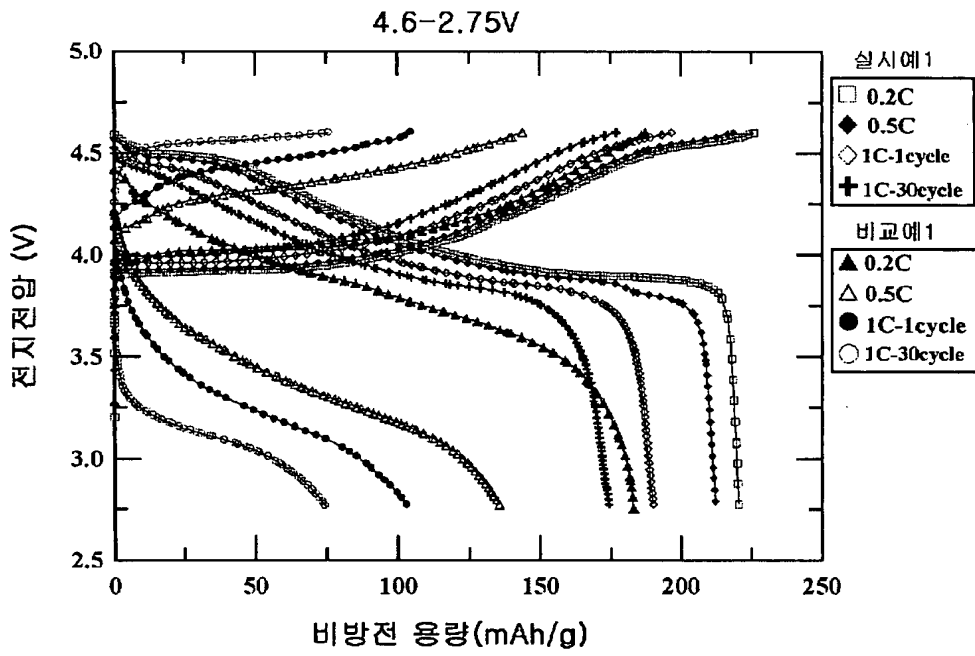
도면5



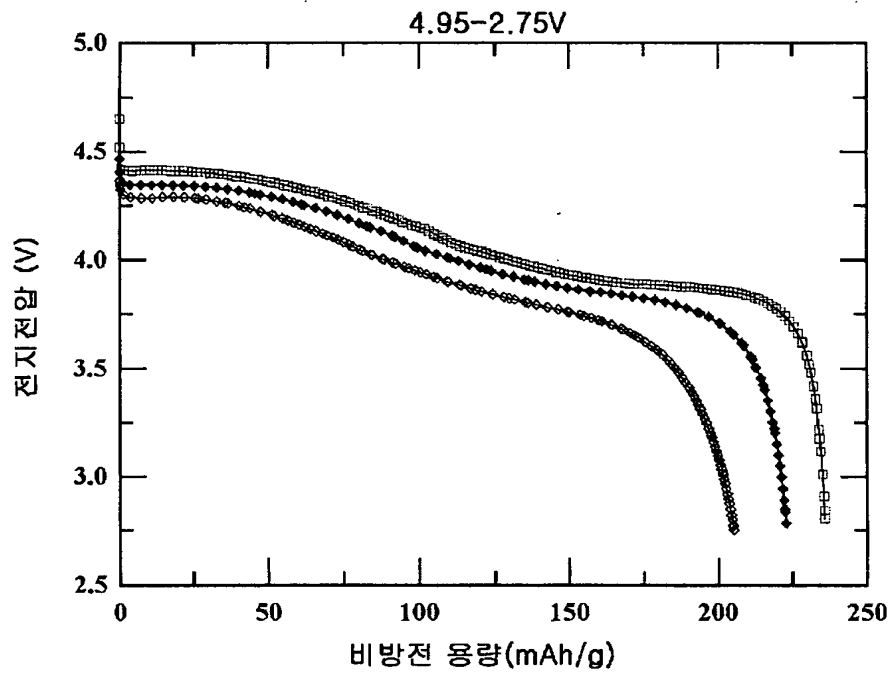
도면6



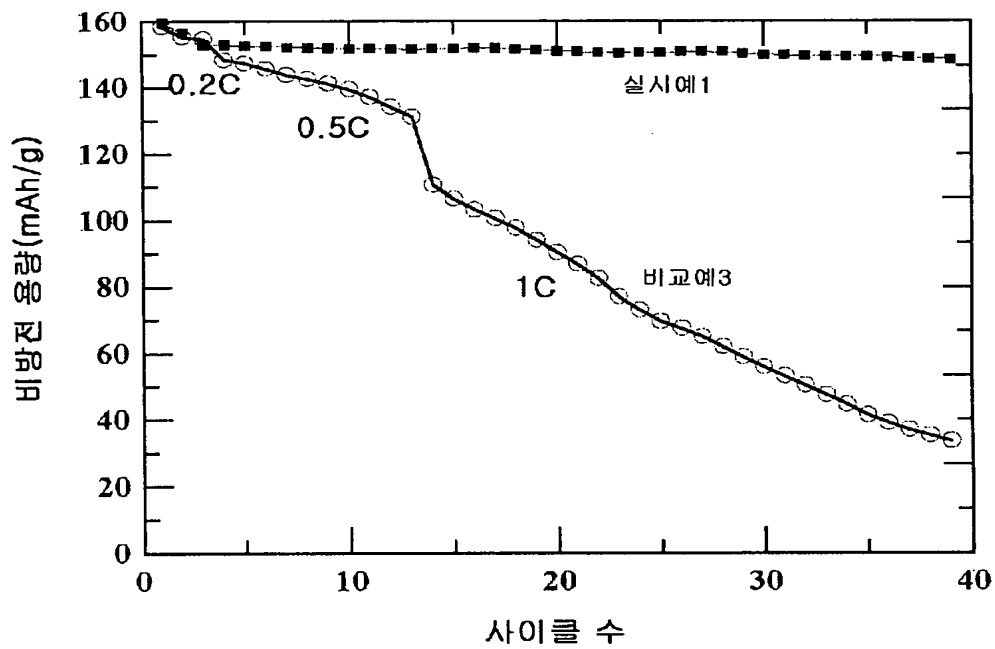
도면7



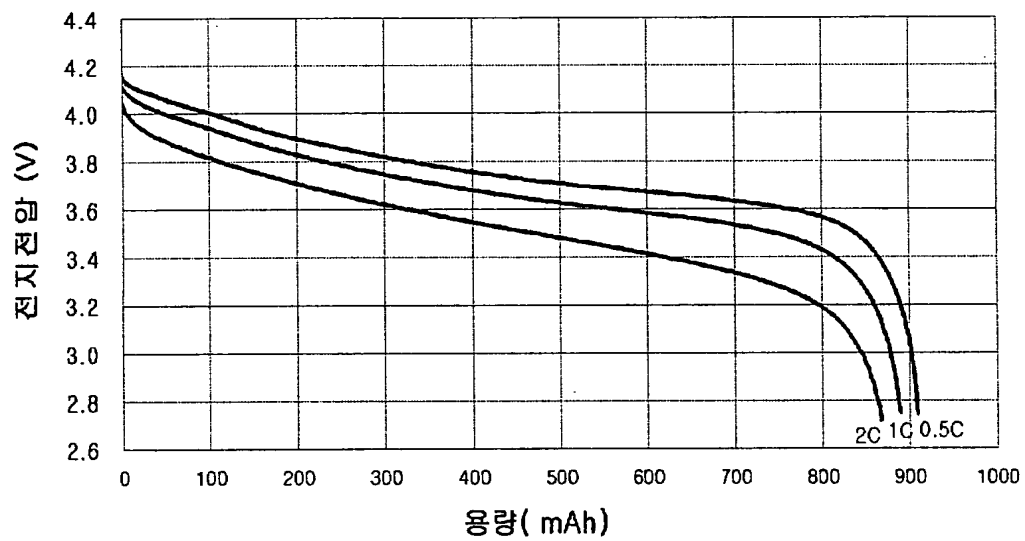
도면8



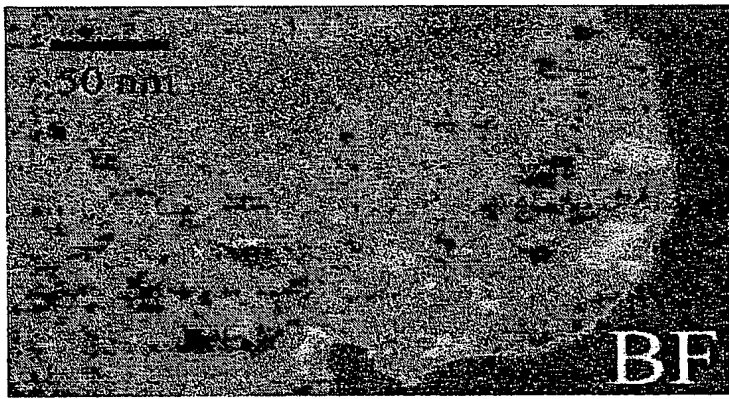
도면9



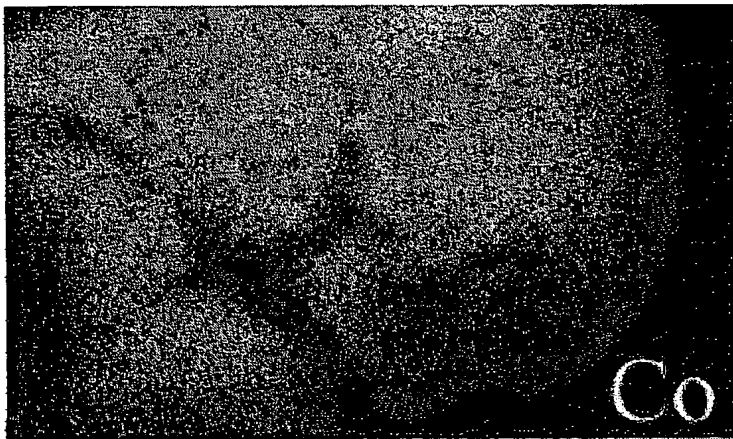
도면10



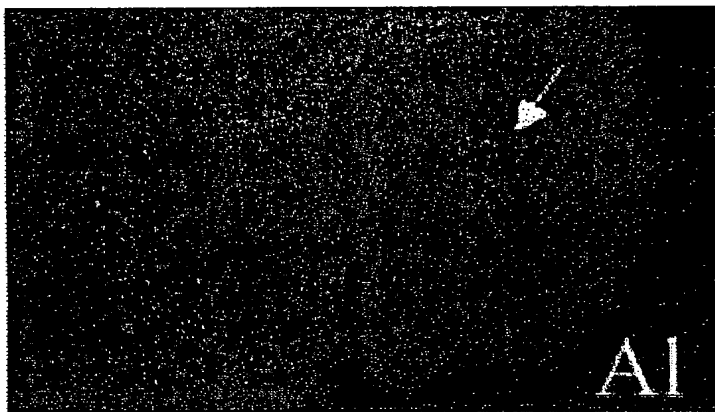
도면11a



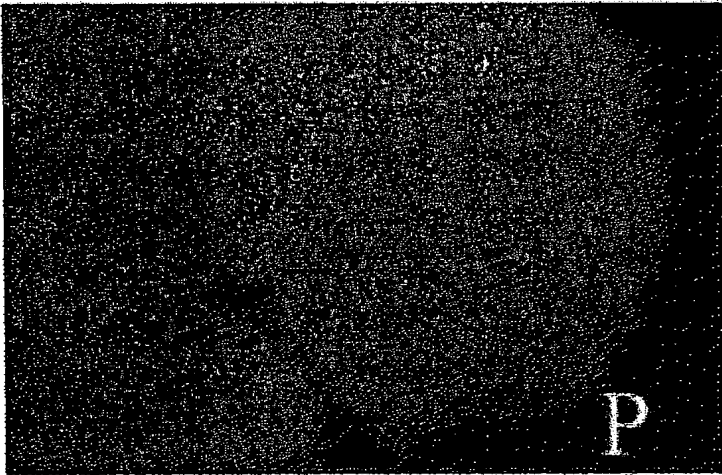
도면11b



도면11c



도면11d



도면11e

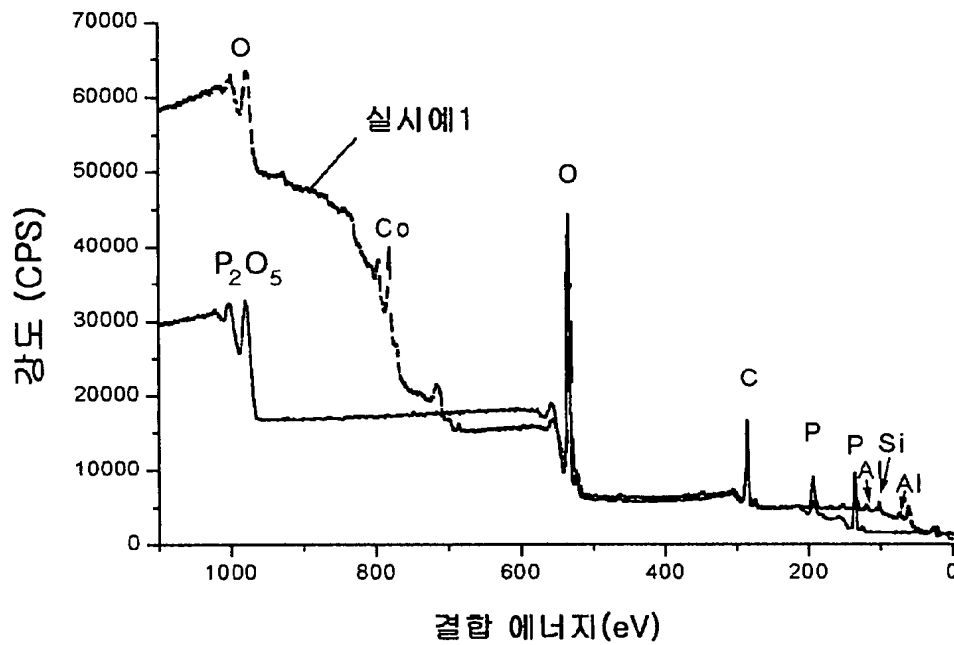


도면 13b

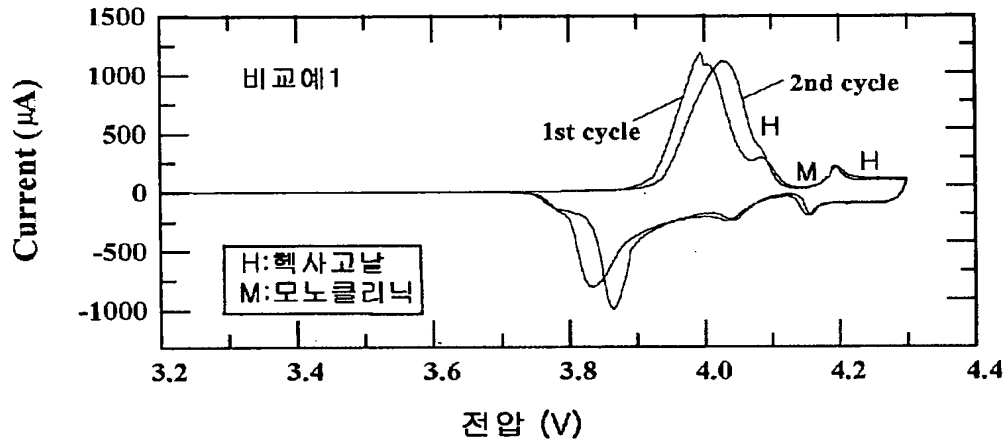
깊이(μm)	Co	P	Al
0	50.98	24.41	24.60
1	99.88	0.07	0.05
2	100	0	0
3	100	0	0
4	100	0	0
5	100	0	0
6	100	0	0
7	100	0	0
8	99.96	0.02	0.02
9	69.38	15.03	15.58

→ Al과 P가 발견되지 않음

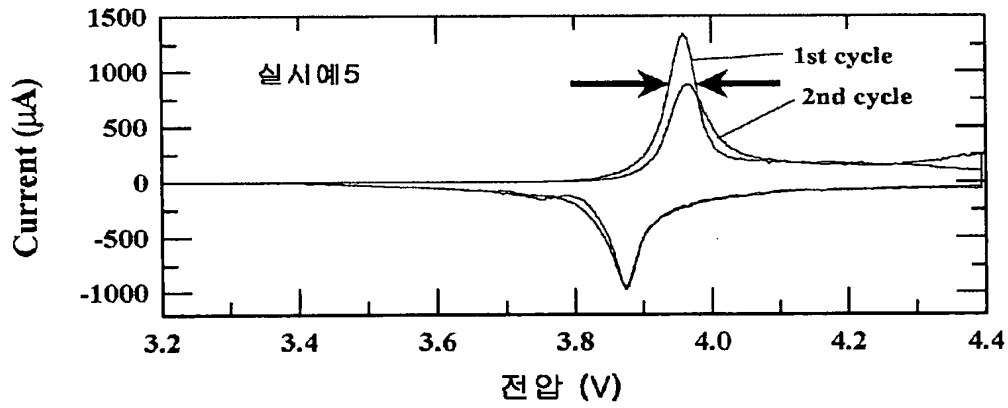
도면 14



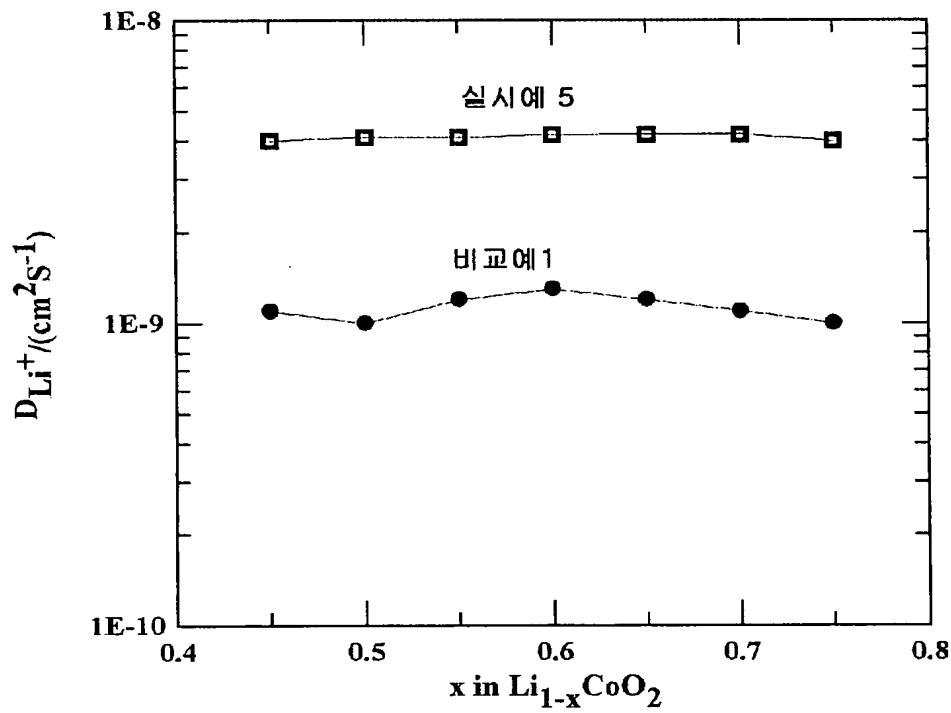
도면 15a



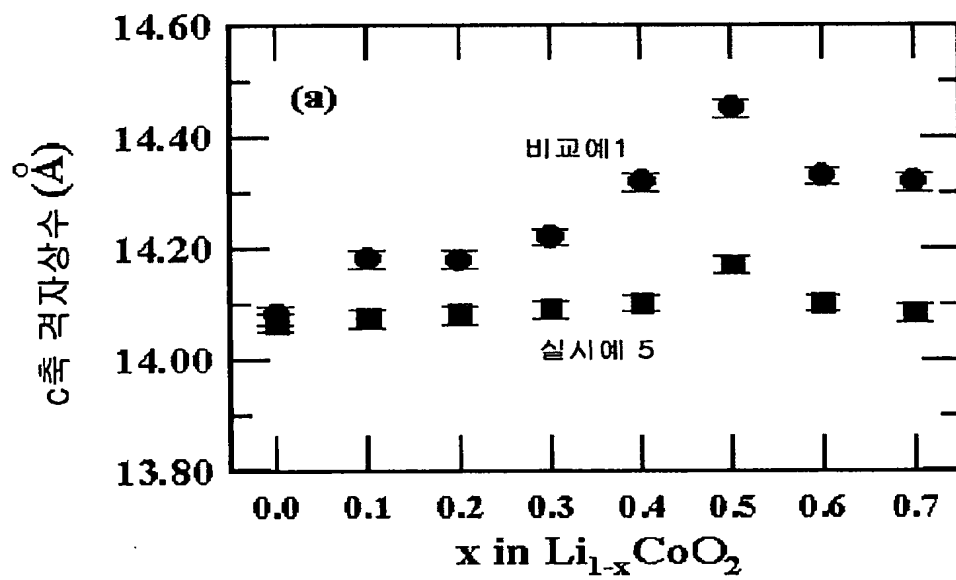
도면 15b



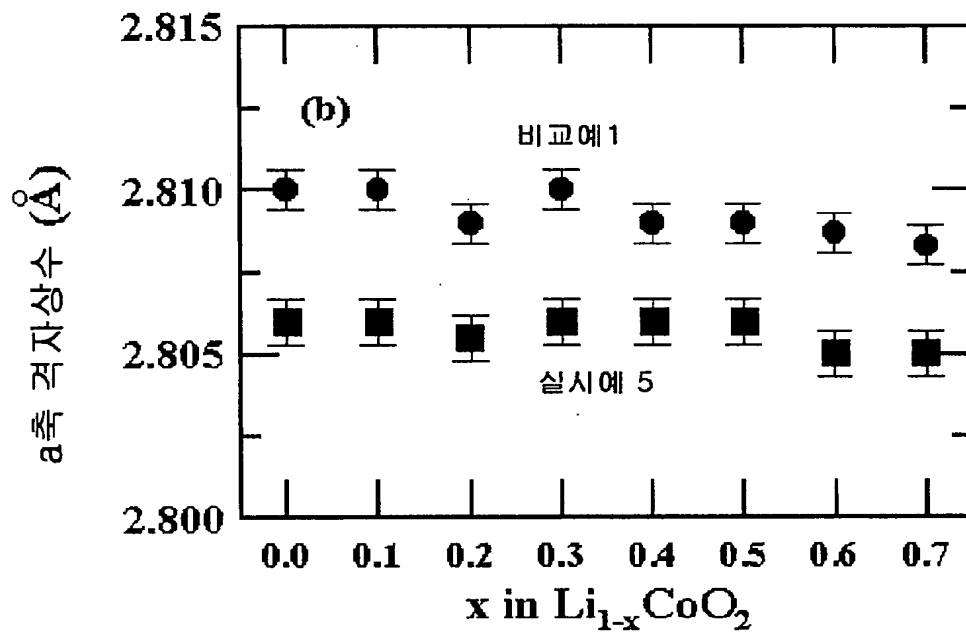
도면16



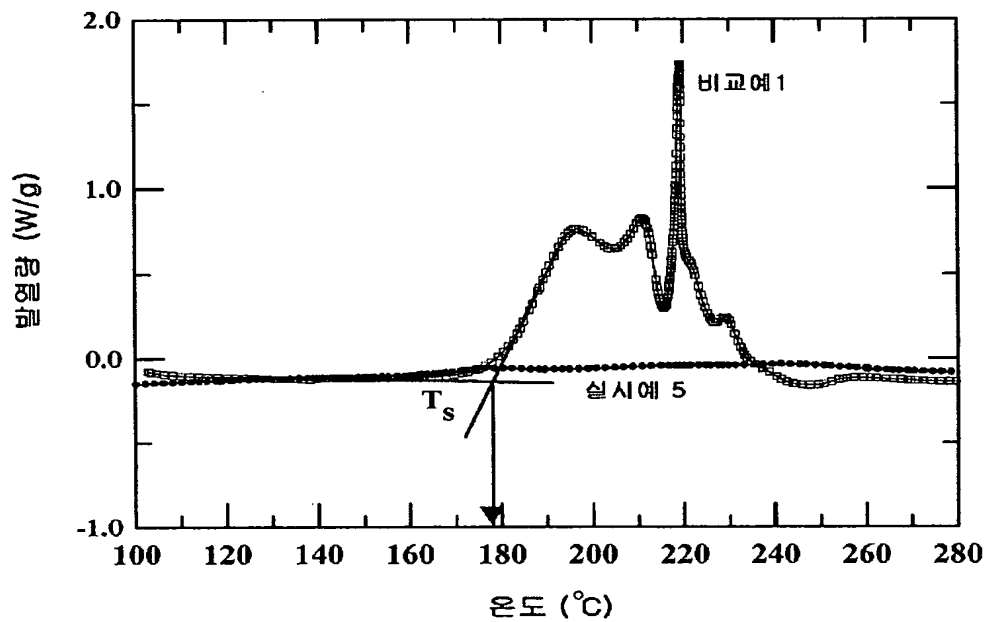
도면17a



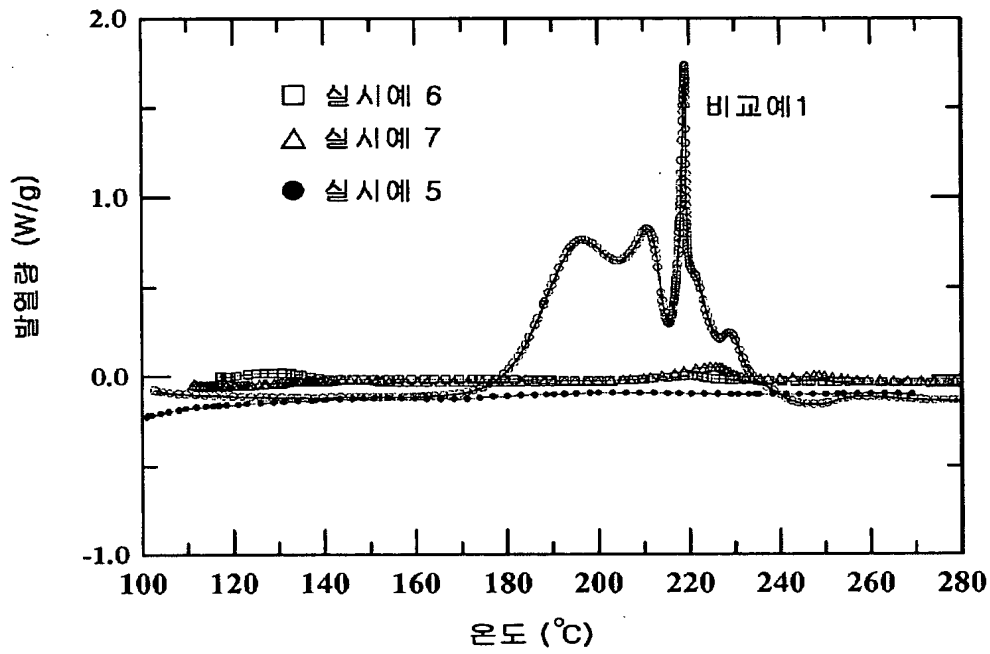
도면17b



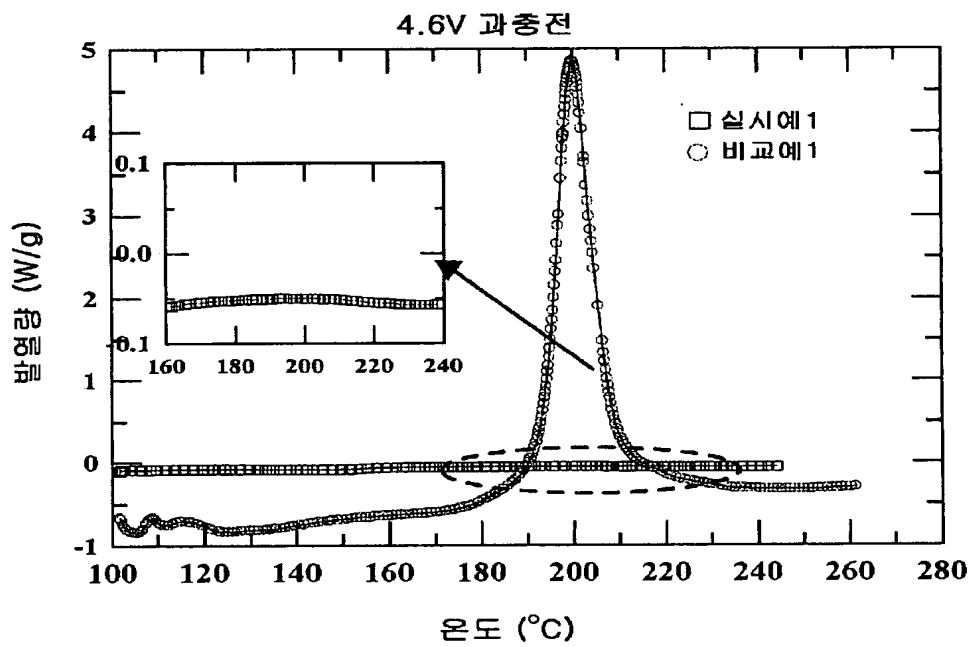
도면18



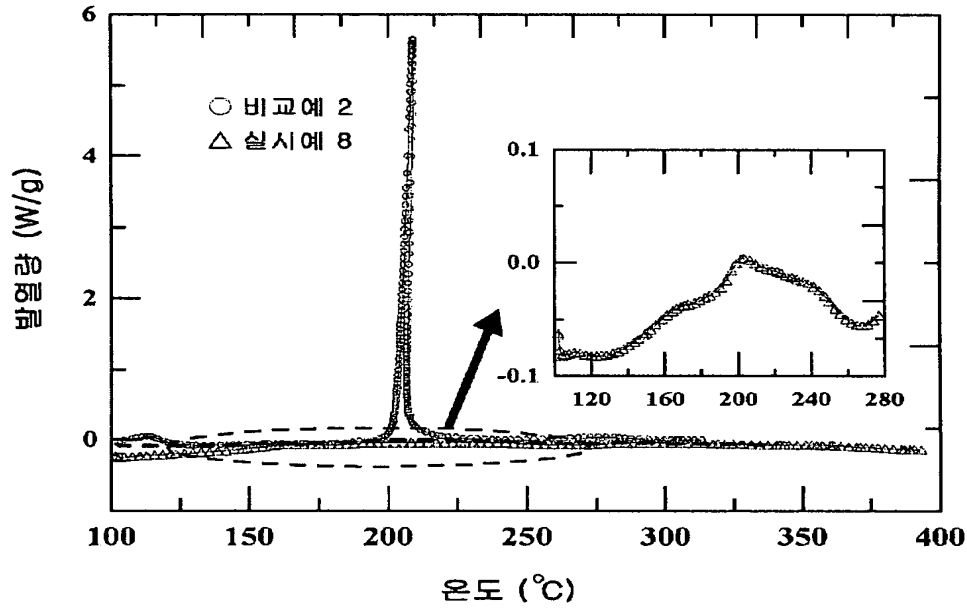
도면19



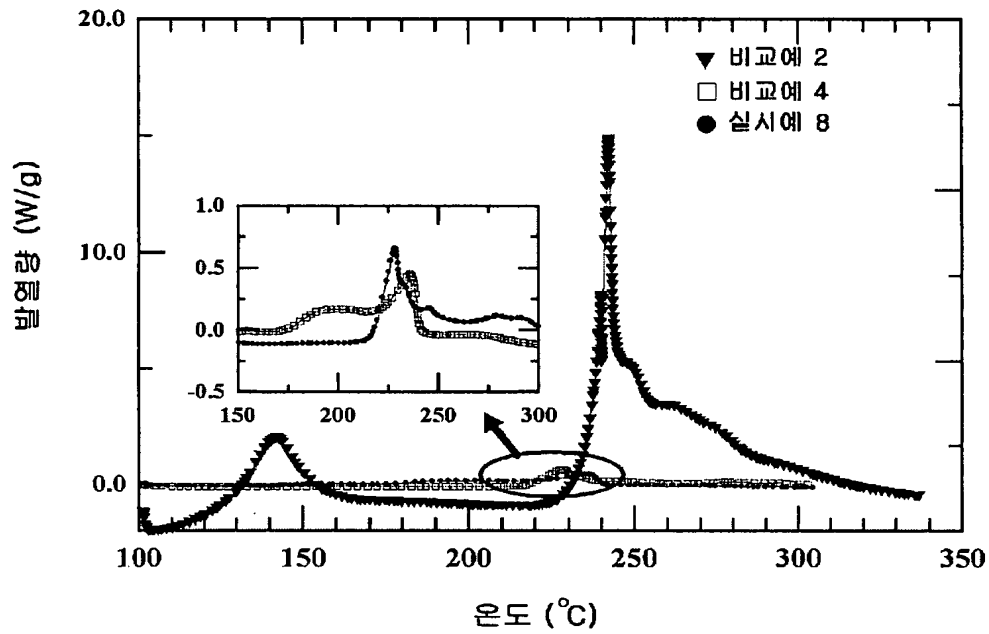
도면20



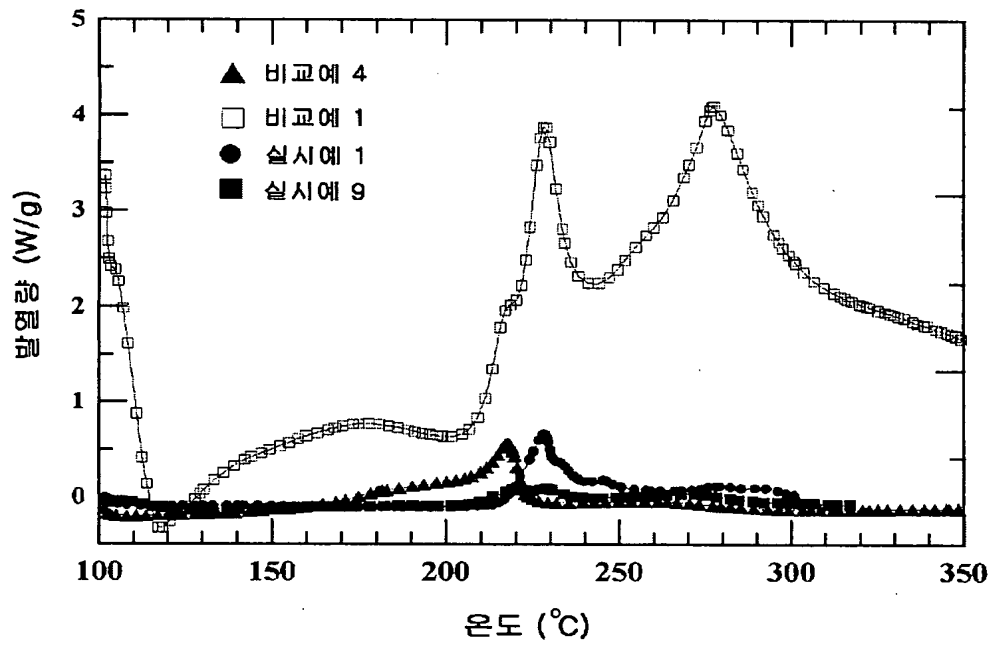
도면21



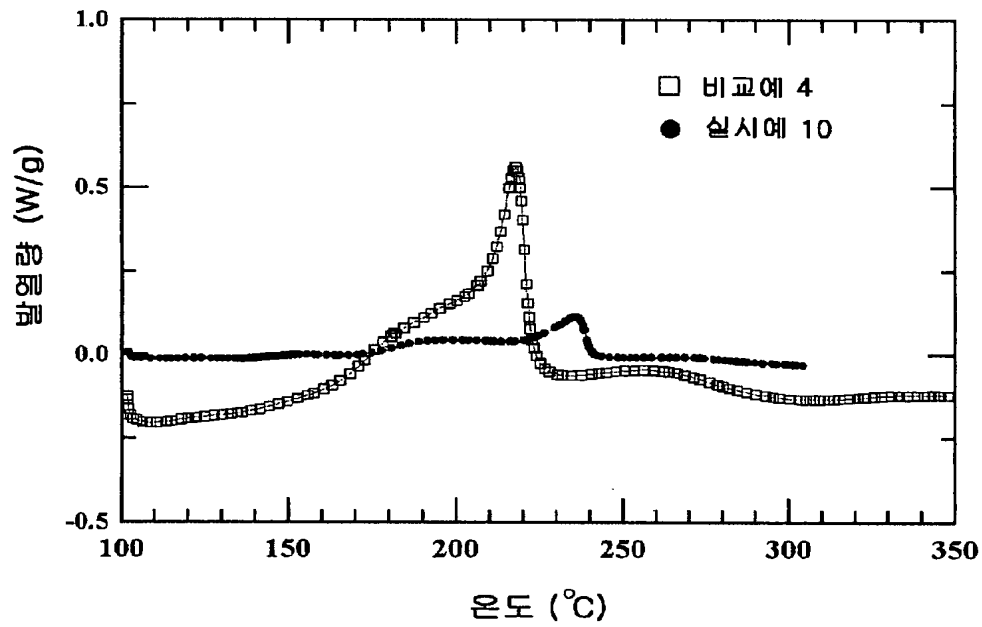
도면22



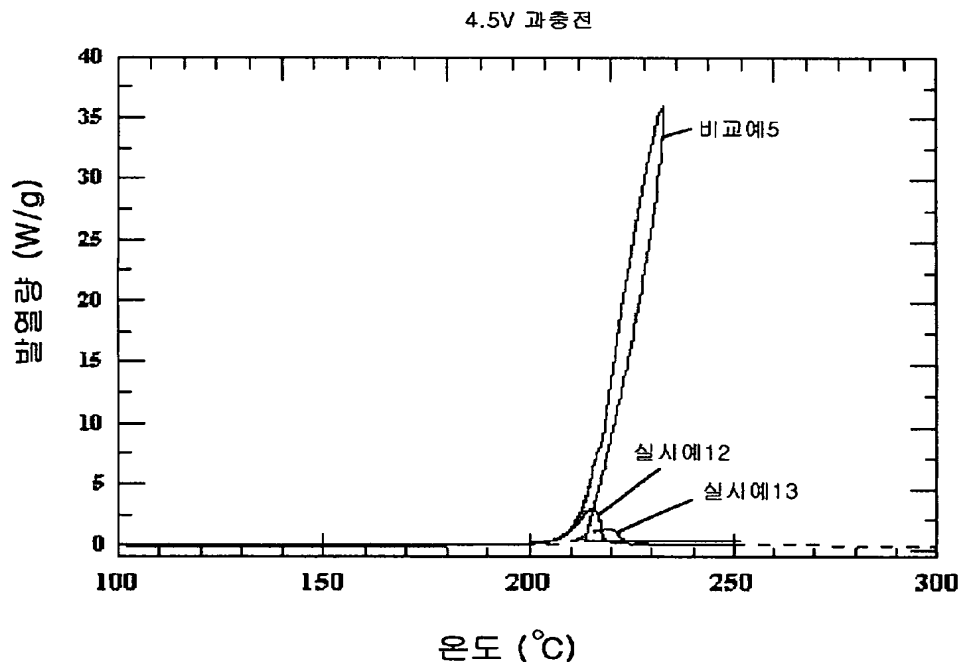
도면23



도면24



도면25



도면26

